

THÈSE

PRÉSENTÉE POUR OBTENIR

le Titre de Docteur en Pharmacie de l'Université de Nancy

PAR

Mme Janine BOURGUIGNON-MANGIN

Pharmacien

Lauréat de la Faculté

Diplômée de Phytopharmacie

Contribution à l'étude des sous-produits de la production fruitière en Lorraine MIRABELLES, QUETSCHES, CERISES, ABRICOTS

1940

Soutenue le 27 Octobre 1940 devant la Commission d'examen

Mlle M.-Th. FRANÇOIS, *Président*

M. A. MEUNIER

Mlle S. BESSON

} *Examineurs*

*Monsieur Richard,
pour le mariage respectueux
J. Bourguignon*

T H E S E

présentée

A LA FACULTE DE PHARMACIE DE NANCY

pour obtenir

le Titre de Docteur de l'Université de Nancy

Mention "PHARMACIE"

par

Mme Bourguignon, née Mangin, Janine, Marie-Madeleine

Pharmacien

née à Vadonville (Meuse), le 22 juillet 1922

---O---

Titre	{	Contribution à l'étude des sous-produits
de la		de la production fruitière en Lorraine :
Thèse		Mirabelles, Quetsches, Cerises, Abricots

Soutenue le 27 octobre 1948 devant la Commission d'Examen

Président Mlle. François

Juges	{	M. Meunier
		Mlle. Besson

---O---

PERSONNEL ENSEIGNANT

Doyen:

M.F. KAYSER

Assesseur:

M.A. MEUNIER, I

Professeurs:

MM. DOURIS R., ✱, I ✱ ✱	Toxicologie et analyse chimique
MEUNIER A., I ✱	Pharmacie Galénique
Mlle FRANCOIS M.-Th., I ✱	Matière médicale
MM. KAYSER F., ✱	Chimie
RICHARD C., ✱	Pharmacie chimique
FRANQUET R., ✱, ✱, I ✱	Botanique
MARCHAL J.-G., I ✱	Microbiologie

Maîtres de Conférences :

MM. CORDEBARD H., ✱, I ✱ ✱	Sciences physiques
STEINMETZ E., I ✱	Sciences naturelles

Chargés de Cours complémentaires:

M. MEUNIER A., I ✱	Hydrologie
Mlle FRANCOIS M.-Th., I ✱	Hygiène
MM. KAYSER F., ✱	Chimie minérale
RICHARD G., ✱	Chimie organique
MARCHAL J.-G., I ✱	Zoologie
BARRIOL ✱	Physique
ROBLLOT, Agrégé à la Faculté de Droit	Déontologie
STEINMETZ E., I ✱	Cryptogamie, Minéralogie



Chefs de Travaux :

Mlle BESSON, Docteur ès Sciences	Chimie biologique
Mme LASSEUR	Microbiologie et Parasitologie
MM. BLOCH	Chimie
MANGENOT	Micrographie
MIRJOLET	Pharmacie
BERNANOSE, Docteur ès Sciences	Physique
THUILLIER - Chargé de travaux de Physique	

Maître de Conférences honoraire:M. VERNIER, I Agrégé libre :M. GIRARDET, , I Secrétariat :M. TRIBOLET, I 

Secrétaire

La Faculté a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle n'entend ni les approuver ni les imputer.

A MES PARENTS

A MON MARI

A MES ENFANTS

Témoignage d'affection et de reconnaissance

A M O N M A I T R E

MADemoiselle M.-Th. FRANCOIS

Professeur à la Faculté de Pharmacie de Nancy

en témoignage de ma respectueuse
affection et de mes sentiments de
gratitude

CONTRIBUTION à L'ETUDE des SOUS-PRODUITS
DE LA PRODUCTION FRUITIERE EN LORRAINE :
MIRABELLES, QUETSCHES, CERISES, ABRICOTS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555808_0006

A V A N T - P R O P O S

Nous sommes heureuse de pouvoir présenter aujourd'hui devant nos Maîtres les résultats du travail que nous avons poursuivi au Laboratoire de Matière Médicale de la Faculté de Pharmacie de Nancy.

Ce travail nous a été inspiré par Mademoiselle M-Th. FRANCOIS, Professeur à la Faculté de Pharmacie de Nancy, et exécuté sous sa haute et bienveillante direction. Qu'il nous soit permis de lui témoigner notre reconnaissante gratitude pour l'intérêt qu'elle nous a toujours porté et les conseils éclairés qu'elle n'a jamais cessé de nous prodiguer.

Nous remercions également Monsieur le Professeur MEUNIER et Mademoiselle S. BESSON, chef de travaux, qui nous ont fait l'honneur d'accepter de juger notre thèse.

Nous devons aussi de vifs remerciements à tous ceux qui nous ont permis de développer et de compléter notre étude :

Monsieur le Directeur du Centre National de la Recherche Scientifique et la Commission des Bourses, qui nous ont permis de poursuivre nos recherches en nous accordant une bourse pendant deux années. Monsieur le Professeur GAULT a bien voulu accepter, à cette occasion, d'être notre parrain et nous lui offrons ici l'assurance de nos sentiments de reconnaissance;

Monsieur HERISSEY, Professeur honoraire à la Faculté de Pharmacie de Paris, qui nous a envoyé un de ses précieux échantillons d'amygdalosite;

La Conserverie de Liverdun et particulièrement Monsieur GRUHIER;

Mademoiselle LECAILLE, Docteur en Pharmacie, qui nous ont procuré très aimablement les matières premières nécessaires à nos recherches;

Monsieur THIEBAUT, Ingénieur des Services Agricoles à NANCY, pour les renseignements statistiques qu'il nous a communiqués et les divers lots de noyaux qu'il a bien voulu nous faire obtenir;

La Société anonyme de Monsieur Ed. BATAILLE, qui nous a fait parvenir des dessins d'appareils d'extraction industriels;

Et nous n'oublierons pas un amical merci à tous nos camarades pour leur concours précieux et l'ambiance sympathique qu'ils ont su créer au Laboratoire.

PLAN de ce TRAVAIL

		Page
	PREMIERE PARTIE	
	Culture, Production	3
	DEUXIEME PARTIE	
	L'Huile fixe	
Chapitre I.	Extraction, Méthodes d'extraction, Dosage dans les différentes Matières premières.	6
Chapitre II.	Méthodes d'analyse des huiles.	11
Chapitre III.	Le Tourteau.	16
	TROISIEME PARTIE	
	L'Huile essentielle	18
Chapitre I.	Etude bibliographique des travaux sur les glucosides cyanogénétiques.	18
Chapitre II.	Toxicité des tourteaux cyanhydriques. Présence de L'acide cyahydrique dans les végétaux.	28
Chapitre III.	Réactions de caractérisation et méthodes de dosage de l'acide cyanhydrique.	30
Chapitre IV.	Méthodes de dosage de l'aldéhyde benzoïque. Essence d'amandes amères.	36
Chapitre V.	Etude expérimentale de la teneur en glucoside, acide cyanhydrique et essence contenus dans différents échantillons de noyaux de mirabelles.	38
Chapitre VI.	Recherche de l'acide cyanhydrique dans les huiles fixes.	49
	QUATRIEME PARTIE	
	Discussion de l'aspect économique du problème. Comparaison avec l'industrie de l'huile de pépins de raisin.	50

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES SOUS-PRODUITS
DE LA PRODUCTION FRUITIERE EN LORRAINE:
MIRABELLES, QUETSCHES, CERISES, ABRICOTS

PREMIERE PARTIE

CULTURE, PRODUCTION.

Les mirabelles sont les fruits d'un "Prunus" : "Prunus domestica" var. armenioides Linn. = Prunus armenioides Lieg.

Le prunier paraît occuper en France le troisième rang parmi les productions fruitières indigènes, après les fruits de la vigne et du pommier. Les régions de l'Est, du Sud-Est, du Sud-Ouest et du Midi viennent en tête pour ce genre de culture. La région de l'Est est la plus grande productrice de prunes après celle du Sud-Ouest, qu'elle suit d'ailleurs de très près. M. THIEBAUT (98) signale que la chaîne des Vosges divise cette région en deux parties : l'Alsace (Haut et Bas-Rhin, Moselle) et les départements de la Meuse, de la Meurthe-et-Moselle, des Vosges, de la Haute-Saône et du Doubs. En Alsace, on cultive la quetsche d'Alsace, dont il existe plusieurs variétés : quetsches de Bühl, de Schule, de Zimmers... En Lorraine, la mirabelle de Metz, la mirabelle de Nancy, la mirabelle précoce de Flotow et la reine-Claude verte. Les pruniers à mirabelles et à quetsches se sont adaptés dans des berceaux bien circonscrits, la mirabelle est surtout récoltée dans la Lorraine de langue française, la quetsche dans la région où l'on parle le dialecte, d'où les vocables : mirabelle de Lorraine et quetsche d'Alsace.

Le mirabellier est un petit arbre à rameaux grêles qui croît très bien dans les anciens vignobles où il prend la place de la vigne, l'extension de sa culture étant liée à la régression de celle-ci. Les sols pierreux, s'échauffant bien, lui conviennent particulièrement. La culture du mirabellier s'est surtout développée après que l'on eût donné l'autorisation de distiller les fruits à noyaux et l'apparition du chemin de fer. On planta des arbres sur les champs de bataille de la guerre de 1914-1918 et dans les friches. Beaucoup de vergers disparurent faute de soins et de traitements appropriés. Depuis quelques années, les mirabelliers connaissent un nouvel essor. De nombreux villages ont jusqu'à 10 000 (dix-mille) mirabelliers, un même propriétaire possède souvent 4 à 5 000 arbres. Les arbres sont obtenus de drageons prélevés autour des adultes. Les arbres greffés sont rares. 4/5 des vergers

sont sous forme de prés ou de pâtures; 1/5 sous forme de terrains cultivés. La région du N-E possède environ 2 200 000 arbres. Chaque arbre fournit, en moyenne, 25 kilos de fruits. Avec des arbres fumés et convenablement traités, on a obtenu des rendements de 275 kilos à Bulligny, 326 kilos à Lucey. Les rendements de 80 à 100 kilos par arbre se rencontrent dans certains vergers. Mais en 1929, les plantations de pruniers-mirabelliers, qui occupaient une superficie de 2 780 ha., ne produisirent que 62 098 qx., soit un rendement de 10 kilos par arbre. Ce faible rendement s'explique par le fait que l'hiver 1928-29 fut rigoureux et sec, les terrains naturellement frais donnèrent seuls une bonne récolte.

En 1947, la mirabelle a fait l'objet de courants commerciaux qui ont porté sur 20 000 tonnes pour une production totale de 40 000 tonnes (700 t. seulement pour la mirabelle de Metz qui disparaît peu à peu).

7 000 tonnes	pour la conserverie-confiturerie
7 000 "	pour la consommation de bouche
3 000 "	pour les distillateurs professionnels.

Le reste de la récolte est absorbé par les bouilleurs de crû, (34 000 en Meurthe-et-Moselle), les conserves familiales, la pâtisserie.

Les fruits sont très rarement cueillis; ils sont généralement hochés.

Le quetschier occupe une place importante en Alsace où l'on rencontre jusqu'à 280 arbres par hectare. Il est moins exigeant pour le sol que le mirabellier. Il demande néanmoins un terre fraîche, profonde et fertile.

Bas-Rhin	616.720	quetschiers
Haut-Rhin	332 630	"
Moselle	525 000	"
Meurthe-et-Moselle	200 700	"
Meuse	107 000	"
Vosges	100 000	"
Ardennes	24 000	"
Marne	18 200	"
Haute-Marne	100 000	"
Aube	15 000	"

2 041 050 quetschiers dans
la circonscription du Nord-Est.

En 1929, les quetschiers occupaient 765 hectares et fournirent 22 651 quintaux de fruits, soit un rendement de 12 kilos par arbre.

Régions	Haut-Rhin	Bas-Rhin	Lorraine 4 départe- ments	Pour les 4 autres dé- partements	Circons- cription du N-E
Usages	(t)	(t)	(t)	(t)	(t)
Fruits de bouche	1510	7250	5000	2500	16 260
Conserverie	2000	1550	3000	500	7 050
Consommation	1200	2385	3000	830	7 415
Distil. et Beuil.....	3600	4375	4000	1000	12 975

DEUXIEME PARTIE

L'HUILE FIXE

Les noyaux de mirabelles sont un sous-produit de plusieurs industries particulièrement florissantes en Lorraine. La distillerie et la conserverie sont alimentées pour une bonne partie par les mirabelles à peu près exclusivement récoltées dans notre région. Après l'utilisation des fruits, ces noyaux sont généralement brûlés. En raison de la rareté et du prix élevé de l'huile d'amandes douces et de l'essence d'amandes amères, nous avons pensé à essayer d'extraire les lipides et l'huile essentielle des noyaux de mirabelles.

Jusqu'à la dernière édition du Codex, en 1937, toute substitution d'une huile de noyaux, dits amers, extraite des amandes de noyaux d'abricots, de pêches, de prunes, de cerises, d'amandes amères, était considérée comme une falsification de l'huile d'amandes douces inscrite au Code français. Depuis 1937, toutes les huiles issues de Rosacées-Prunées peuvent être appelées "Huile d'amande". En 1943, tous les noyaux furent bloqués chez les confituriers et réservés au Comité d'Organisation de la Biscuiterie à AIX et de la Chocolaterie à ROYAT.

En ce qui concerne les noyaux de mirabelles, il s'agirait d'une petite industrie locale qui pourrait être annexée aux Conserveries. Ce serait plutôt une production artisanale.

Chapitre I

Extraction - Méthodes d'Extraction -

Dosage dans les différentes Matières premières.

Comme les noyaux de pêche et d'abricots, les noyaux de prunes, bien que plus modestes de taille, ont été utilisés pour l'extraction de l'huile d'amande. Cette huile a été déjà étudiée par HILDITCH (63) et ROY (89). Pour Roy, la préparation de l'huile d'amandes de noyaux comporte 5 opérations :

- le concassage : on broie les noyaux entre deux rouleaux d'un concasseur à écartement réglable selon la taille.

- le mélange de coques et d'amandes est placé dans des tonneaux ouverts en haut et percés d'un trou en bas aux trois-quarts remplis d'eau. Après 12 heures de contact, on laisse égoutter le liquide.

- on sépare les amandes des coques par trempage dans l'eau salée de $d = 1,150$.

- on sèche les amandes à l'air libre puis à l'étuve à vapeur sous pression à $105-110^{\circ}$ pendant 15 à 16 heures.

- on moule les amandes au moulin et on dessèche la farine obtenue. On l'exprime, une première fois sous 0 à 50 kilos de pression, puis, une deuxième fois sous 400 kilos.

ROY a extrait ainsi des noyaux des fruits de Prunus domestica 33% d'huile fixe en moyenne.

GUYOT (51) extrait à l'éther d'un kilo de noyaux de cerises 64 g d'huile et d'un kilo de noyaux de mirabelles 107 g d'huile. Si l'on veut en même temps obtenir l'amygdaline, on peut les extraire par le sulfure de carbone. L'huile de noyaux de cerises est jaune d'or, limpide; elle a un parfum d'amandes qui disparaît après quelque temps et elle bleuit peu à peu le papier de SCHONBEIN (*). Fraîche, elle a un goût amer et dépose des cristaux si elle rancit. L'huile de noyaux de mirabelles est jaune foncé, elle sent très fort l'amande amère et colore peu à peu le papier de SCHONBEIN. Son goût n'est pas désagréable. L'acide nitrique pur ne colore pas l'huile de noyaux de cerises. Au contraire, l'huile de noyaux de mirabelles pâlit et se colore ensuite en vert.

M. PERROT (75) indique que l'huile d'amandes est extraite à froid à la presse hydraulique, elle est peu soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther. L'huile d'amandes est très fluide, ambrée, douce et inodore quand elle est récente, elle rancit à l'air et sa densité augmente. Elle est composée de 76% d'oléide et d'un peu de glycérides d'acides saturés.

M. GORIS (45) préconise la méthode d'extraction suivante : il secoue les amandes sèches dans un sac de toile rude pour en détacher les poussières, puis les réduit en poudre grossière au moulin. Cette poudre est pressée graduellement dans des scourtins. On filtre sur papier. Le rendement est de 50%.

(*) Le papier de Schönbein est constitué par du papier à filtrer préalablement imbibé de teinture de gaiac à 4% de résine que l'on humecte d'une solution de sulfate de cuivre à 0 g 25%. Ce papier plongé dans une atmosphère gazeuse renfermant de l'acide cyanhydrique libre prend une coloration bleue.

Nous avons d'abord étudié les caractères généraux des noyaux suivant leur provenance et le traitement qu'ils ont subi. Nous disposions de noyaux frais (2 échantillons), de noyaux distillés (2 échantillons), de noyaux traités en autoclave et de noyaux stérilisés par le gaz sulfureux. Nous avons ainsi établi le rendement en amandes, le nombre de noyaux dans 100 grammes, le nombre d'amandes dans 100 g, la densité des noyaux, la densité des amandes, le poids moyen d'un noyau, d'une amande et leurs dimensions respectives.

Caractères	Variétés	Noyaux : distillés	Noyaux : distillés	Noyaux : frais	Noyaux : frais	Noyaux : traités en	Noyaux : stérilisés
		Laxou 1946	Thiaucourt 1947	Apremont 1947	Services Agricoles 1947	autoclave 1947	par SO ₂ 1947
% amandes		17,6	22	22,4	23	22	24
Nb noyaux de 100 g		283	270	267	314	283	277
Nb amandes dans 100 g		1305	1280	1040	1170	1120	1220
Densité (Noyaux à 15° (Amandes		0,589	0,625	0,677	0,609	0,635	0,610
		0,528	0,600	0,703	0,600	0,605	0,720
Poids moyen en g (Noyaux (Amandes		0,35	0,37	0,37	0,32	0,35	0,37
		0,076	0,078	0,096	0,088	0,089	0,082
Dimensions des noyaux:							
L mm		13,1	13	13	12,3	12,7	13
l mm		9,5	10	9,7	9,4	9,6	10
e mm		6,2	6	5,9	5,7	6	6
Dimensions des amandes							
L mm		9	7,5	9,7	9	9,3	10
l mm		5,5	5	5,8	5,5	5,3	6
e mm		3,3	2,7	3	2,8	3,3	3

Les caractères des échantillons étudiés ne varient guère suivant les variétés. Si nous avons obtenu un rendement en amandes assez faible avec les noyaux distillés (récolte 1946), c'est que de nombreuses amandes étaient moisies ou abîmées.

Le premier problème à résoudre fut celui du broyage des noyaux. Nous avons essayé de les pulvériser au broyeur décrit par M. URION (102) mais après une demi-journée, nous les avons retrouvés intacts. Nous avons donc dû les casser au marteau jusqu'à présent. Actuellement, le laboratoire vient d'être doté d'un broyeur HENRY et les premiers essais de broyage de noyaux sont assez encourageants. L'huile a été extraite au moyen d'un solvant. L'extraction d'une huile à l'aide de solvants n'aurait été essayée qu'en 1843 par FISHER de Birmingham, bien que FAGUIER, dès 1822, eût proposé d'extraire l'huile de ricin en utilisant sa solubilité dans l'alcool. Les premiers brevets pour l'extraction des matières grasses des graines oléagineuses par le sulfure de carbone furent obtenus en 1855 et 1856 par DEISS.

Les principaux solvants employés sont, soit des dissolvants purs : éther de pétrole, benzène pur, trichloréthylène, soit des dissolvants mixtes : benzène additionné de 10% d'alcool absolu, éther de pétrole additionné de 5% d'alcool éthylique absolu. D'après L. BESQUEUT (4), l'éther de pétrole serait le meilleur dissolvant : en raison de son point d'ébullition peu élevé, il est facile à éliminer de l'huile et du tourteau. Il possède, en outre, l'avantage d'être aisément rectifiable et de ne dissoudre presque aucune autre substance que l'huile. Le trichloréthylène a l'avantage d'être ininflammable, mais il entraîne en solution, outre les lipides, les substances résineuses; c'est ainsi que, dans des essais d'extraction de graines de lin par ce solvant, L. BESQUEUT a obtenu 4% de matières extractives de plus que dans leur épuisement au moyen d'éther de pétrole.

Nous avons broyé les amandes dans un hachoir universel, ce qui a fourni une sorte de pâte très huileuse, qui a été introduite dans un appareil de Soxhlet. Le ballon contenant le dissolvant est placé dans un bain-marie chauffé par un réchaud électrique. Quand on s'est assuré que le passage du dissolvant sur le tourteau n'entraîne plus d'huile, on dessèche la solution huileuse sur du sulfate de sodium anhydre, puis on la filtre et on la distille. Les dernières traces de solvant sont chassées au moyen du vide partiel, sous un courant de gaz carbonique pour éviter l'oxydation. Le tourteau dégraissé est étalé à l'air, loin de toute flamme, il est ainsi rapidement débarrassé du solvant qu'il retient. Nous l'avons repulvérisé, et, de nouveau, extrait dans un appareil de Soxhlet. Le rendement moyen total est de l'ordre de 35%. L'examen microscopique du tourteau ne révèle aucune trace d'huile.

Variétés	Rendements	Rendement par rapport aux amandes	Rendement par rapport aux noyaux
Noyaux distillés-Laxou 1946		36%	6,5%
Noyaux distillés-Thiancourt 1947		33%	7,3%
Noyaux frais-Apremont 1947		36%	8%
Noyaux frais-Services agricoles 1947		37%	8,5%
Noyaux traités en autoclave		37%	8%
Noyaux stérilisés par SO ₂		37,5%	9%

Nous avons obtenu une huile jaune d'or avec les noyaux frais, chamois avec les noyaux distillés. Cette huile donne une coloration rouge en présence du réactif de BIEBER (*). On utilise cinq volumes d'huile pour un volume de réactif. Nous avons essayé la réaction de décoloration indiquée par M. HERISSEY (57): si on chauffe sur un bain de sable ou dans un bain d'huile pendant 15 minutes à une température voisine de 150°, puis peu à peu à 250° (l'huile devant être exposée pendant 10 minutes à une température comprise entre 200° et 250°), l'huile d'amandes se décolore. Cette réaction est négative avec l'huile de noyaux de mirabelles qui devient plus foncée, plus rouge.

Nous avons fait également une extraction en utilisant comme solvant le trichloréthylène. Le rendement est beaucoup plus élevé : 47% au lieu de 35%. Mais l'huile est beaucoup plus foncée, presque noire et très visqueuse. En traitant par le trichloréthylène le tourteau épuisé par l'éther de pétrole, nous avons obtenu un produit noir ayant l'apparence du goudron. Outre l'huile, le trichloréthylène doit donc extraire d'autres substances, comme le signalait L. BESQUEU pour l'huile de lin; il a semblé hors de propos de les étudier plus soigneusement pour le moment.

Nous avons également extrait l'huile de noyaux broyés au broyeur HENRY. 112 g puis 184 g de noyaux broyés ont été épuisés

(*) Ce réactif est constitué par un mélange en parties égales d'acide nitrique fumant, d'acide sulfurique concentré et d'eau.

dans un appareil de Soxhlet par de l'éther de pétrole. Nous avons obtenu le même rendement que dans l'extraction des amandes séparées des coques, les constantes de cette dernière huile sont identiques à celles des autres huiles.

Chapitre II

Méthodes d'analyse des huiles

Densité. - Les densités des huiles ont été déterminées à la température du laboratoire, qui était toujours inférieure à 20°, au moyen d'un pycnomètre et ramenées à leur valeur à 15° au moyen de la formule :

$$d_{15} = d_t + (t-15) \times 0,00065$$

Les chiffres que nous avons obtenus varient de 0,909 à 0,920.

Indice de réfraction. - Les indices de réfraction des huiles ont été mesurés avec un réfractomètre d'Abbe et exprimés pour la raie D du sodium et pour la température de 20°. Nous avons effectué les mesures à une température déterminée, aussi voisine que possible de la température de référence, en admettant un coefficient de correction moyen de 365.10^{-6} par degré.

L'indice de réfraction de ces huiles est voisin de 1,4700.

Viscosité. - Les viscosités ont été déterminées au moyen du viscosimètre de Beaume-Vigneron, par la méthode d'écoulement libre, d'après la formule

$$= K d t$$

et à la température ordinaire.

Pour la pipette utilisée, $K = 0,00453$. Pour le produit obtenu par le trichloréthylène, la valeur de la viscosité s'élève d'une manière anormale, ce qui laisse prévoir la présence de quantités appréciables de produits étrangers.

Pouvoir rotatoire. - L'examen polarimétrique de l'huile dans un tube de 2 dm. n'a révélé aucune déviation.

Indice de saponification. - L'indice de saponification

est, par définition, le nombre de milligrammes de potasse nécessaires pour saponifier 1 g de corps gras.

Le mode opératoire consiste à faire bouillir, sous réfrigérant à reflux, pendant 60 minutes une prise d'essai voisine de 1 g d'huile avec 25 cm³ de solution de potasse demi-normale dans l'alcool à 96°. On titre la potasse non consommée au moyen d'acide chlorhydrique demi-normal en utilisant la phénolphtaléine comme indicateur.

L'essai à blanc est effectué dans les mêmes conditions.

Si l'on désigne par: $\cdot$ a le poids du corps gras pesé,
b le nombre de cm³ de liqueur demi-normale d'acide employée dans l'essai à blanc,
c le nombre de cm³ de liqueur demi-normale d'acide employés dans l'essai lui-même,
l'indice de saponification est donné par la formule :

$$IS = \frac{28}{a} (b - c)$$

les résultats trouvés varient de 94 à 98.

Indice d'iode. - L'indice d'iode est le poids, exprimé en g d'iode, des halogènes susceptibles d'être fixés par 100 g de corps gras.

Parmi les méthodes habituelles, nous avons choisi la méthode de HANUS qui consiste à introduire une prise d'essai de 0,100 g environ dans un flacon bien sec et à large col bouché à l'émeri de 200 cm³. Puis le corps gras est dissous dans 10 cm³ de chloroforme ou de tétrachlorure de carbone et, après addition de 25 cm³ de liqueur de HANUS, on abandonne une demi-heure à la température du laboratoire, en agitant de temps en temps; puis on ajoute 20 cm³ d'une solution d'iodure de potassium à 10%. On titre l'iode libre au moyen d'une solution d'hyposulfite de sodium deci-normale. On fait simultanément un essai à blanc. Si on désigne par :

m : le nombre de cm³ d'hyposulfite employés dans l'essai réel,
M : " " " " " " " " l'essai à blanc,
p : le poids d'huile,

l'indice d'iode, suivant HANUS, est donné par la formule :

$$\text{IBr} = \frac{M - m}{p} \times 1,27$$

Les résultats trouvés ont varié de 88 à 99.

Acidité. - Nous avons exprimé l'acidité en grammes d'acide oléique pour 100 grammes de substance.

La prise d'essai est dissoute dans un mélange neutralisé de 2 volumes d'éther et 1 volume d'alcool à 95°, en quantité telle que le titre final soit supérieure à 50°. On neutralise en présence de phénolphthaléine, avec une solution alcaline demi-normale.

Si a est le poids de substance pesé
et n le nombre de cm³ de liqueur alcaline demi-normale,
on a :

$$\text{acide oléique \%} = \frac{14,1 \times n}{a}$$

Les résultats observés sont très variables, de 0,15% à 2,6%. Ils dépendent évidemment de l'état de conservation des noyaux.

Insaponifiable. - La détermination de la teneur en matières insaponifiables a été pratiquée suivant le protocole exact adopté par la Commission française pour l'Unification des Méthodes d'Analyse (74).

Nous avons trouvé une valeur voisine de 0,6%.

Réaction de différenciation. - La réaction suivante permettait de déceler la substitution de l'huile d'amandes douces par une huile de noyaux : en agitant 1 cm³ d'huile d'amandes douces avec 5 cm³ d'un mélange à parties égales, refroidi, d'acide sulfurique, d'acide nitrique fumant et d'eau distillée, on doit obtenir une émulsion blanchâtre et le liquide acide qui se sépare doit rester incolore; dans le cas d'addition d'huile de noyaux, mélange et liquide acide sont de couleur marron-rougeâtre.

Nous avons effectué cette réaction de différenciation sur les huiles suivantes, et, devant la difficulté d'obtenir dans le commerce une huile d'amandes douces d'origine certaine, nous avons préparé nous-même un échantillon à partir d'amandes douces qui ont été soumises à l'extraction par l'éther de pétrole; nous avons obtenu un rendement de 50%.

Huile de noyaux de	Huile	Liquide acide
mirabelles (noyaux frais)	chamois	incolor
mirabelles (noyaux distillés)	marron rouge	jaune clair
cerises	marron clair	jaune pâle
abricots	jaune	incolor
amandes douces	émulsion blanchâtre	incolor

Il semblerait donc que la réaction en question soit capable de distinguer entre elles des huiles de compositions chimiques assez voisines, au moins lorsqu'on possède une gamme de référence.

Tableau Récapitulatif
des caractères généraux des huiles obtenues

Variétés Constantes	Amandes Codex	Amandes douce.	Noyaux distillés Taxou 1946	Noyaux dis- tillés Thiau- court 1947	Noyaux frais Apremont 1947	Noyaux frais Ses Agrico- les 1947	Noyaux auto- clavés 1947	Noyaux sté- rilisés par 202-1947 épauement des noyaux dist. au tri- chloréthylène
Densité à 15°	0,915-0,920	0,918	0,910	0,909	0,914	0,919	0,912	0,915-0,937
Indice de ré- fraction, n_D^{20}	1,4728		1,468		1,469		1,469	1,469-1,470
Viscosité			24°5 0,512	23° 0,576	24°5 0,542		23° 0,624	23° 0,626-0,662
I S	190-194	194	190	192	193	192	186	189-235
I Br	95-98	96	98-99	92-93	94-95	91-92	88-90	87-88-92-92
Acidité %	≤ 0,50	0,6	2,6	1,8	0,15	0,26	0,54	
Insaponifiable %	≤ 0,50		0,50-0,60					

Nous constatons que les caractères de ces huiles se rapprochent des spécifications du Codex relatives à l'huile d'amandes, sans être cependant identiques. Il y aurait donc lieu, peut-être, à l'occasion d'une prochaine édition de notre pharmacopée, de réviser quelques unes des spécifications des huiles de noyaux de mirabelles. Il suffirait d'augmenter à peine la densité et l'indice de réfraction.

Seule, l'huile extraite par le trichloréthylène a des caractères assez différents de ceux des autres échantillons.

Chapitre III

Le tourteau

Après l'extraction de l'huile et son étude, nous nous sommes occupée du tourteau. A l'examen microscopique, les éléments essentiels de ce tourteau sont les mêmes que ceux indiqués par MM. COLLIN et PERROT (30) pour les tourteaux de graines de Rosacées (amandes) : cellules scléreuses, débris du spermoderme avec cristaux d'oxalate de calcium, grains d'aleurone.

Le tourteau d'amandes est un résidu important des huileries. L'industrie de la parfumerie l'emploie pour la préparation de l'essence d'amandes amères. En confiserie, ce tourteau entre dans la fabrication des pâtes d'amande de basse qualité. En pharmacie, il est très recherché pour la préparation de l'essence et de l'eau distillée d'amandes amères. Malgré la toxicité probable du tourteau d'amandes de mirabelles brut, nous avons voulu étudier sa valeur alimentaire et, tout d'abord, doser l'azote.

La méthode consiste à attaquer la matière organique par de l'acide sulfurique concentré, en présence d'oxalate de potassium, suivant la technique de KJELDAHL. Dans un ballon spécial de Kjeldahl, nous avons pesé une prise d'essai voisine de 2 g de tourteau et ajouté 20 cm³ d'acide sulfurique concentré. Le tout a été chauffé jusqu'à ébullition tranquille, puis, après refroidissement à l'air, nous avons ajouté 20 cm³ d'une solution d'oxalate de potassium à 30% et chauffé de nouveau d'abord doucement, puis plus fort et jusqu'à décoloration. 20 à 30 secondes après l'apparition des premières fumées blanches, nous avons placé un entonnoir dans le col du ballon. Le liquide incolore a été transvasé dans un ballon jaugé de 100 cm³ et complété à 100 cm³ avec de l'eau distillée. Nous avons introduit 10 cm³ de cette dilution dans le ballon de distillation de l'appareil de PARNASSE-WAGNER et, après avoir neutralisé par de la soude, l'ammoniac dégagé a été dosé en le fixant par de l'acide sulfurique demi-normal en présence d'alizarine. La teneur en azote varie de 7,7 à 8% suivant les échantillons.

On indique 6,6% pour le tourteau d'amandes douces. La teneur en azote du tourteau de mirabelles est donc nettement supérieure à celle du tourteau d'amandes douces et à celle de nombreux autres tourteaux utilisés comme aliments et comme engrais. Ainsi qu'en fait foi le tableau suivant, les teneurs en azote des tourteaux le plus généralement employés sont les suivants :

Tourteaux d'Arachides	(brutes	5,35%	d'azote
"	" (décortiquées	7,90%	"
"	de Bancoulrier	6 à 7%	"
"	de Cameline	5,50%	"
"	de Coton (bruts	4,03%	"
	(épurés	4,63%	"
	(décortiqués	7,64%	"
"	de Coprah	3 à 3,5%	"
"	de Faines (décortiquées	8,85%	"
	(brutes	5,94%	"
"	de moutarde (blanche	5,4 à 5,8%	"
	(noire	4,99%	"
"	de Navette	4,63%	"
"	de Noix	5,5 à 6,5%	"
"	d'oeillette	5,5 à 6%	"
"	de Palmiste	2,4%	"
"	de Pignon d'Inde	3,5%	"
"	de Raisin	2,31%	"
"	de Ricin	3,5 à 5%	"
"	de Lin	5,25%	"

Ces chiffres prouvent que les tourteaux d'amandes de mirabellès possèdent une teneur en azote au moins égale, sinon supérieure à celle des tourteaux les plus riches : arachide, coton, ricin.

On pourrait donc penser à utiliser pour la nourriture des animaux le tourteau s'il est possible de le débarrasser convenablement de l'essence, ce qui présenterait le double avantage d'offrir un aliment d'une valeur nutritive élevée et d'utiliser un produit de déchet de parfumerie et de l'industrie chimique.

TROISIEME PARTIE

L'HUILE ESSENTIELLE.

Chapitre I

Etude bibliographique des travaux sur les glucosides cyanogénétiques.

Découverte et préparations de l'amygdaline (amygdalosite). Les glucosides cyanogénétiques et les enzymes qui les dédoublent sont connus depuis assez longtemps.

L'amygdaline a été découverte par ROBIQUET et BOUTRON-CHARIARD (82) en 1830. Ces chimistes indiquent que l'essence retirée des amandes amères est différente de celle des autres huiles volatiles. Sa principale caractéristique est sa promptitude à absorber l'oxygène pour donner des aiguilles cristallisées, incolores et acides, à odeur d'acide cyanhydrique. Ces cristaux ont été identifiés à l'acide benzoïque. Ils l'avaient été auparavant par STANGE (97). L'essence ne préexiste pas dans le fruit, l'eau est essentielle à sa formation. Pratiquement on prépare l'essence par distillation à la vapeur dans des appareils spéciaux. L'opération conduit à des produits neutres : une première partie limpide est formée d'huile et d'eau, une deuxième partie, laiteuse, est surtout constituée par de l'eau, la troisième partie est un liquide transparent (absence d'huile).

L'acide benzoïque ne préexiste pas dans l'huile volatile, l'oxygène est indispensable à son développement. On a donc essayé de découvrir dans les amandes un produit capable de donner de l'acide benzoïque. Pour ce faire, le tourteau a été traité, à quatre reprises différentes, par de l'alcool bouillant. Par refroidissement, la première et la deuxième solutions obtenues donnent une substance cristalline blanche qui, chauffée avec de la potasse, dégage de l'ammoniac : elle contient donc de l'azote. Sa saveur est sucrée puis amère (peu différente de celle des amandes amères). En la traitant par de l'acide nitrique, on obtient de l'acide cyanhydrique. Dès que l'extraction de cette substance est totale, il devient impossible de développer ni odeur, ni saveur dans le tourteau résiduel. La couleur, la forme cristalline, la saveur sucrée de la substance extraite rappellent les caractères de la mannite, mais la réaction avec l'acide nitrique est différente. ROBIQUET et BOUTRON-CHARIARD (82) donnèrent à ce corps le nom d'amygdaline. Ils

montrèrent qu'il est associé, dans le tourteau d'amandes, à une matière sucrée, à de la gomme, à une matière résineuse, enfin à une substance albuminoïde, l'émulsine. Ils pensaient que c'était un des éléments qui constituent l'huile volatile et que l'alcool bouillant, en réagissant sur les parties constituantes de l'essence, détruisait un principe très volatile et formait l'amygdaline.

En 1835, LIEBIG et WOHLER (72) démontrèrent que le glucoside existe tout formé dans les amandes des fruits.

HENRY Fils et PLISSON (54) ont établi la constitution centésimale de l'amygdaline, puis LIEBIG et WOHLER et plus tard CHIOZZA (28) dont les résultats sont les suivants :

HENRY Fils et PLISSON		LIEBIG et WOHLER			Calcul théorique
C	58,56	57,9	52,3	52,01	52,5
H	7,08	6	5,9	5,9	5,9
N	3,62	3,1			3,06
O	30,72	39			38,53

WICKE (106) en 1852 distille avec de l'eau les parties végétales d'un certain nombre d'espèces du genre Sorbus et du genre Prunus (Prunus domestica) et recherche l'acide cyanhydrique dans le distillat au moyen d'un sel de fer. Il se fonde sur la propriété de l'amygdaline de donner de l'acide cyanhydrique au contact de l'eau et conclut à la présence de l'amygdaline dans tous les organes végétaux dont l'eau distillée contient de l'acide cyanhydrique.

ROBIQUET et BOUTRON-CHARLIARD (82) cherchèrent alors à isoler cette amygdaline. Ils firent bouillir le tourteau deshuilé avec de l'alcool concentré. Après évaporation à consistance sirupeuse, le résidu a été repris par 6 volumes d'éther. Il s'est formé trois couches, dont l'intermédiaire, demi-solide, d'un blanc mat, était formée d'amygdaline, qui, dissoute dans l'alcool chaud, laissa cristalliser de belles aiguilles blanches.

LIEBIG et WOHLER (72) indiquèrent 2 méthodes de préparation de ce corps.

a) on fait bouillir à deux reprises dans de l'alcool à 95° le tourteau deshuilé d'amandes amères. On abandonne au repos puis on sépare par décantation la matière grasse qui aurait pu se trouver dans l'extract alcoolique. Celui-ci est distillé à 1/6 de son volume. Ce sirop est agité avec 1/2 vol. d'éther qui précipite

le glucoside. On purifie ce dernier par cristallisation dans l'alcool bouillant. 100 g d'amandes amères sèches ont fourni 2,5 g d'amygdaline.

b) On débarrasse par fermentation le résidu sirupeux de la distillation alcoolique de tout le sucre qu'il contenait (l'amygdaline n'est pas décomposable par la levure de bière). Après évaporation et traitement par de l'alcool bouillant, l'extrait abandonne des cristaux presque purs d'amygdaline.

BETTE (5) extrait le glucoside par ce même procédé, mais en employant de l'alcool d'un titre plus faible. WINCKLER et HAENLE ont obtenu, par cette méthode, 2,2 g d'amygdaline pour 100 g d'amandes.

LEHMANN (69) débarrasse le tourteau de l'huile grasse par lixiviation avec le sulfure de carbone.

BOUGAREL (7) utilise la méthode de LIEBIG et WOHLER un peu modifiée. Il l'applique aux noyaux de cerises, de pêches, de prunes, d'abricots. La poudre dégraissée à l'éther est traitée à deux reprises, par dix fois en tout son poids d'alcool à 95°. La distillation de l'extrait est poussée beaucoup plus loin, jusqu'à 1/25 à 1/30 du volume primitif. Le résidu est agité avec de l'éther qui enlève les dernières traces d'huile. Pour éviter d'utiliser comme principal véhicule l'alcool d'un prix élevé, BOUGAREL projette, par petites parties, la poudre chauffée dans une étuve à 120° dans dix fois son poids d'eau à l'ébullition. La solution filtrée, débarrassée de la matière grasse, est additionnée de levure de bière, puis abandonnée à la fermentation et distillée. Le résidu est traité par de l'alcool. Dans cette solution alcoolique, on obtient une faible partie d'amygdaline cristallisée, la majeure partie du produit restant à l'état amorphe.

BOURQUELOT et M. HERISSEY (9) extraient en 1900 le glucoside de la racine fraîche de gentiane en se basant sur cette observation : les nombreux principes immédiats qui existent dans les êtres vivants disparaissent après la mort sous l'influence des ferments solubles oxydants et hydratants qu'ils renferment. Donc, pour isoler ces principes des végétaux vivants, on détruit le plus rapidement possible les ferments en faisant tomber les morceaux des végétaux dans de l'alcool porté et maintenu à l'ébullition.

ROSENTHALER (85), en 1912, a extrait des noyaux de prunes, par ébullition des amandes dégraissées avec de l'alcool, un glucoside de Pf. = 212°.

M. HERISSEY (59) extrait l'aspéruloside du Galium verum par de l'éther acétique. MM. HERISSEY et BOIVIN (58) utilisent l'acétone hydratée pour préparer le sinigroside.

BRIDEL et Melle DESMAREST (21), en 1928, ont mis au point un procédé permettant d'extraire du tourteau d'amandes amères l'amygdaloside et l'émulsine. Le tourteau est traité par lixiviation avec de l'alcool à 70°C. Le résidu sert à la préparation de l'émulsine, la colature est distillée, le résidu aqueux repris par de l'alcool à 90°C bouillant, l'amygdaloside cristallise par refroidissement.

En 1932, M. HERISSEY (61) publie une technique permettant l'extraction facile de certains hétérosides; on prépare un extrait de la plante avec de l'eau ou de l'alcool bouillant, on concentre: 100 cm³ de cet extrait correspondent finalement à 100 g de plante. Puis on détermine la quantité de sous-acétate de plomb à ajouter pour que la solution filtrée ne précipite plus par une nouvelle addition du produit déféquant et par prudence on augmente cette quantité de 1/10. On agite et on ajoute 1 g de sulfate de sodium sec pour 0,75 cm³ de sous acétate de plomb. Après trituration et addition de 0,25 - 0,50 g de carbonate de calcium pour 1 g de sulfate de sodium, on abandonne le mélange jusqu'à une consistance mi-solide. On l'étale, on le dessèche, puis on le broie; 250 à 300 g de poudre sont enfin traités plusieurs fois par de l'éther acétique sous ébullition à reflux. Les liqueurs sont concentrées jusqu'à début de trouble et le glucoside cristallise par addition d'eau.

De nombreuses autres méthodes ont été proposées. Melle A-M. COLLOT (31) extrait l'amygdonitrileglucoside en utilisant sa solubilité dans l'éther éthylique. M. PLOUVIER (79) estime qu'il est utile de triturer en présence de sable.

M. HERISSEY (62), dans sa thèse de Doctorat en Médecine, en 1942, extrait l'amygdaloside de la graine de Laurier de Portugal: la poudre de graine épuisée par de l'éther est traitée à deux reprises sous réfrigérant à reflux par de l'alcool à 80°C, les liqueurs alcooliques sont distillées et l'extrait dissous dans l'eau. On clarifie la solution en l'agitant avec de l'éther. On l'évapore à sec sous pression réduite et on reprend le résidu par de l'alcool à 95°C. L'amygdaloside cristallise dans la liqueur alcoolique.

Emulsine, Préparation, Localisation. LIEBIG et JOEHLER (72) découvrent que la décomposition de l'amygdaline s'opère en présence d'eau sous l'influence d'une matière albuminoïde contenue dans les amandes et qu'ils appellent l'émulsine.

ROBIQUET (83) reprend l'étude de cette substance et indique ses principales propriétés. Pour la préparer, il délaye le tourteau d'amandes douces déshuilé dans 2 fois son poids d'eau pure. Le mélange est exprimé après deux heures de contact, le liquide est filtré, puis la matière albumineuse est précipitée par de l'acide acétique (qui permet la séparation d'une substance gommeuse), puis par le sous-acétate de plomb; une troisième filtration élimine cette combinaison. Un courant d'hydrogène sulfuré enlève l'excès de plomb et finalement, après séparation du sulfure de plomb, on précipite l'émulsine par addition d'alcool. Le précipité est lavé avec de l'alcool et desséché dans le vide.

THOMSON et RICHARDSON (100) agitent une émulsion d'amandes douces avec 4 volumes d'éther. Après un repos de 3 semaines, ils décantent la couche inférieure liquide, la filtrent et précipitent l'émulsine par de l'alcool. ORTLOFF (74), BULL (B.W.) (24) SCHMIDT apportent quelques modifications à ces préparations sans cependant les transformer.

M. HERISSEY (55) opère sur 100 g d'amandes douces; il les plonge pendant 1 minute dans de l'eau bouillante, les égoutte, les moule, les pile et les laisse macérer pendant 24 heures dans 200 cm³ d'un mélange à volumes égaux d'eau distillée et d'eau chloroformée saturée. Après expression, la caséine est précipitée par de l'acide acétique et après filtration l'émulsine est précipitée par de l'alcool: cette dernière est lavée par un mélange alcool-éther et desséchée dans le vide sulfurique: il se forme des lames cornées, translucides qui, pulvérisées, donnent un produit presque blanc.

ROSENTHALER (85), en 1912, indique une méthode de préparation analogue.

BRIDEL et Melle DESMAREST (21) extraient une émulsine du tourteau d'amandes amères débarrassé du glucoside par ce même procédé. Cette émulsine répond aux mêmes propriétés que celle des amandes douces.

Pour remplacer les amandes, très rares actuellement, M. WEITZ extrait l'émulsine des amandes d'abricots selon la méthode de M. HERISSEY. Il obtient ainsi 15 à 17 g par kg d'un produit aussi actif que celui des amandes. Pour toutes ces préparations, il faut, suivant BOURQUELOT et BRIDEL (19) s'arranger pour opérer dans un milieu alcoolique qui titre au moins 60° de façon à éviter les pertes d'activité du ferment.

BOURQUELOT et M. HERISSEY (11) établissent que l'émulsine obtenue avec les amandes est un mélange de plusieurs ferments. Elle renfermerait, en effet, un ferment ou émulsine proprement dite qui n'agit que sur les glucosides lévogyres donnant du dextrose par hydrolyse, une lactase, vraisemblablement une gentiobiase et, souvent, de l'invertine.

BRIDEL et Melle DESMAREST (22) se sont préoccupés de la conservation de cette émulsine : une émulsine acétonique de huit ans conserve intactes les propriétés de la glucosidase β . Sa lactase a perdu un tiers de son activité. La sucrase a le plus souffert (13,2% de saccharose sont hydrolysés après 27 jours). Donc, par vieillissement, on pourrait obtenir une émulsine très active sur les glucosidases β et débarrassée de sucrase.

L'étude de la composition chimique de l'émulsine a donné des résultats variables :

	<u>Carbone</u>	<u>Hydrogène</u>	<u>Azote</u>	<u>Soufre</u>	<u>Oxygène</u>
Ortloff	27,873	5,430	9,273		57,424
Bull(B.W)	43,06	7,20	11,52	38,22	
Schmidt	48,80	7,10	14,20	1,3	

Comme les autres enzymes, l'émulsine a la propriété de décomposer l'eau oxygénée. Sa réaction la plus caractéristique est le dédoublement de l'amygdaline (amygdaloside). Elle hydrolyse aussi de nombreux glucosides naturels ou artificiels (Arbutine, conférine $\rightarrow$ glucovanilline) en donnant du glucose assimilable et un alcool aromatique ou un phénol ou un aldéhyde, composés toxiques pour la cellule vivante. On peut penser que ceux-ci sont repris immédiatement pour servir à la synthèse de principes plus complexes.

La décomposition de l'amygdaline (amygdaloside) ne se produisant pas dans la plante, il a fallu admettre que le ferment et le glucoside étaient contenus dans des cellules distinctes. Le broyage, en brisant les cellules, permet à ces éléments de réagir l'un sur l'autre en produisant de l'acide cyanhydrique.

THOME (99), PFEFFER (76), JOHANNSEN (65) ont cherché dans quels éléments étaient localisés le ferment et le glucoside. PORTES (80) établit que les amandes amères jeunes contiennent de l'amygdaline (amygdaloside), elles ont toujours une composition différente des amandes douces, l'embryon seul renferme l'émulsine, il apparaît assez tard. L'amygdaline est localisée dans les tégu-

ments de la graine, son origine est encore inconnue. Peu à peu, elle quitte les téguments et pénètre dans les cotylédons par la radicule. GUIGNARD (48) a montré que "dans le cylindre central de la partie axile d'une amande, l'émulsine est contenue dans le péricycle; dans les faisceaux des cotylédons, il en est de même, avec cette différence, que l'on en trouve aussi une petite quantité dans l'endoderme. Dans le laurier cerise, le péricycle étant presque entièrement sclérifié, elle est localisée, pour ainsi dire uniquement, dans la gaine endodermique". D'autres produits hydrolysent également l'amygdaline. BOURQUELOT (8) découvre que les fragments de tiges de Monotropa hypopitys L. et les racines de plusieurs espèces indigènes de Polygala possèdent cette propriété. D'après SCHAEER (91), l'extrait glycéринé du Phytolacca decandra L. peut hydrolyser l'amygdaline. Pour BREAUDAT (20) il en serait de même des macérations chloroformées des feuilles d'Isatis alpina épuisées par de l'alcool.

Dédoublément de l'amygdaloside. De nombreux auteurs ont étudié le dédoublément de l'amygdaloside et le système amygdaloside-émulsine.

FISCHER (39), par action d'une macération de levure desséchée à l'air sur l'amygdaloside, sépare une molécule de glucose d et un glucoside l'amygdonitrileglucoside, donnant sous l'action de l'émulsine, une molécule de glucose d, de l'acide cyanhydrique et de l'aldéhyde benzoïque, de sorte que le dédoublément intégral de l'amygdaloside fournit deux molécules de glucose, une molécule d'acide cyanhydrique, une molécule d'aldéhyde benzoïque.

BOURQUELOT (14, 15, 18) décrit des glucosides cyanhydriques nouveaux se groupant, en raison de leurs propriétés, autour de l'amygdaloside. Par action de l'émulsine, ils libèrent une molécule d'acide cyanhydrique, une molécule d'aldéhyde benzoïque et suivant les cas, une ou deux molécules de glucose.

Ce sont, dans l'ordre de leur découverte :

Amygdaloside (Robiquet et Boutron, 1830)	diglucoside
Glucoside de Fischer, 1895	mono "
Isoamygdaline (Eakin, 1904)	di "
Sambunigrine (Bourquelot et Danjou, 1905)	mono "
Prulaurasine (Hérissey, 1905)	mono "
Amygdaline droite (Walker, 1909)	di "

Les relations entre ces glucosides et leurs constantes physiques sont indiquées dans le tableau suivant :

Diglucosides	α_D	PF	Monoglucoside obtenu par action du ferment de levure basse desséchée sur le diglucoside	α_D	PF
Amygdaline <u>l</u> ou glucoprunasine	- 39°7	200°	Prunasine ou glucoside de Fischer ou amygdonitrile glucoside	- 26°9	147-149°
Isoamygdaline ou glucoprulamasine	- 51°3	125-140°	Prulamasine	- 52°7	120-122°
Amygdaline <u>d</u> ou glucosambunigrine	+ 39°7	200°	Sambunigrine	- 76°3	151-152°

CALDWELL et COURTAULD (26) ont préparé l'amygdonitrile-glucoside par action des acides sur l'amygdaline.

FEIST (38), a étudié la formation de benzaldéhyde-cyanhydrine active. La d benzaldéhyde-cyanhydrine résulterait bien du dédoublement primitif de l'amygdaline et non d'un processus synthétique unissant secondairement l'acide cyanhydrique et l'aldéhyde benzoïque.

Méthodes biochimiques de recherche des glucosides hydrolysables par l'émulsine. Depuis les travaux de Bourquelot, les méthodes biochimiques sont employées pour la recherche et l'identification dans les végétaux des glucosides hydrolysables par l'émulsine. Les premières diastases sont découvertes au début du XIXème siècle, après les recherches de DUBRUNFAUT et MITSCHERLICH. On leur donne alors le nom de ferments solubles. KUHN, en Allemagne, les appelle enzymes, en France, le terme "diastases" prévalut.

BOURQUELOT (16) caractérise dans les végétaux les glucosides hydrolysables par l'émulsine par leur indice de réduction enzymolytique; cette méthode met en jeu la détermination des sucres réducteurs exprimés en glucose et celle du pouvoir rotatoire de la solution glucosidique étudiée avant et après hydrolyse. Par définition, l'indice de réduction enzymolytique est le poids en mg, rapporté à 100 cm³ de solution, de produits réducteurs formés quand l'hydrolyse a provoqué une variation de 1° du pouvoir rotatoire mesuré au tube de 2 dm.

		$(\alpha)_D$	ind. de réduction
Prulaurasoside	$C_{14}H_{17}NO_6$	- 53°	359
Amygdaloside	$C_{20}H_{27}NO_{11}$	- 39°	490
Amygdonitrileglucoside	$C_{14}H_{17}NO_6$	- 26°	517

Mode opératoire.

BOURQUELOT (12) projette la substance à étudier dans de l'alcool à 90° bouillant. Après refroidissement, il distille. Le résidu est additionné d'eau thymolée, puis séparé en deux parties: la première partie reçoit de l'émulsine, la deuxième sert de témoin. Les deux essais sont portés à l'étuve à 33°. Après 24 ou 48 heures, ils sont déféqués et examinés au polarimètre. Si le glucoside est hydrolysable par l'émulsine, on note un retour à droite de la déviation et on peut calculer l'indice de réduction enzymolytique du glucoside. Cette méthode permet de reconnaître si la plante renferme un glucoside hydrolysable par l'émulsine; elle indique approximativement, la proportion de ce glucoside. De plus l'indice permet de savoir si on se trouve devant un glucoside connu ou non puisque l'on connaît l'indice caractéristique du produit pur.

BOURQUELOT (10 et 13) a ensuite proposé un procédé de recherche dans les végétaux de sucre de canne à l'aide de l'invertine et des glucosides à l'aide de l'émulsine; mais le complexe fermentaire utilisé ne doit pas contenir de l'amygdalase (17): la levure haute, dite des boulangers, convenablement traitée, hydrolyse rapidement le saccharose et n'a pas d'action sur l'amygdaloside. Ce traitement consiste à délayer de la levure de boulanger dans de l'eau distillée stérile, à l'essorer puis à la triturer avec 8 fois son poids d'alcool à 95°. Après un repos de 24 heures, on l'essore de nouveau sur un filtre de BÜCHNER, on la lave avec de l'alcool, puis avec de l'éther et on la sèche enfin à l'étuve à 30-35°.

La matière première dans laquelle on recherche les glucosides sera projetée petit à petit dans de l'alcool bouillant pour ne pas interrompre l'ébullition. Celle-ci sera maintenue sous réfrigérant à reflux pendant 20 minutes. Puis on distille l'alcool au bain-marie, en présence de carbonate de calcium pour neutraliser les acides organiques qui hydrolyseraient le sucre de canne. Le résidu solide est repris par de l'eau thymolée en quantité telle que le volume final soit égal au nombre de g d'organes végétaux traités. La solution est filtrée et on l'emploie à préparer les mélanges destinés à la détermination de l'indice de réduction enzymolytique :

A liquide filtré 10 cm³ B liquide filtré 10 cm³
 eau saturée de thymol . 10 cm³ Sol.invertine thymolée 10 cm³

Après trois jours de repos à la température du laboratoire, on ajoute à chacun des essais 1 cm³ de sous acétate de plomb au 1/4 et on filtre. On examine au polarimètre et on dose les sucres par la méthode de G. Bertrand.

On détermine périodiquement la valeur de la déviation polarimétrique et de la teneur en sucres réducteurs jusqu'à ce que les chiffres trouvés soient devenus constants, ce qui demande parfois plusieurs mois.

MM. HERISSEY et CHALMETA (60) signalent que, dans les dosages de glucose par les liqueurs cupro-alkalines, en présence d'acide cyanhydrique, l'acide cyanhydrique provoque une diminution de poids de l'oxydule de cuivre recueilli et parfois même sa disparition. Le dosage volumétrique du glucose par la décoloration d'une liqueur cupro-alkaline donne des résultats précis, mais le terme final du dosage est difficile à apprécier, la coloration bleue réapparaissant. Pour éliminer l'acide cyanhydrique, le mélange fermentaire est évaporé au bain-marie bouillant à la moitié de son volume principal. On peut aussi y faire passer un courant d'air lent pendant 5 heures ou précipiter l'acide cyanhydrique par un léger excès de nitrate d'argent, filtrer et éliminer l'argent par du chlorure de sodium. On fait alors un dosage de sucres réducteurs.

Enfin, M. PLOUVIER (79) fait remarquer que la méthode biochimique de BOURQUELOT ne permet pas de différencier des glucosides d'indice voisin (amygdonitrileglucoside : 517 et amygdaloside : 490), la lecture polarimétrique pouvant donner une erreur de l'ordre de 2'. Il est préférable alors d'établir les rapports du glucose à l'acide cyanhydrique et du glucose à l'aldéhyde benzoïque qui, eux aussi, sont caractéristiques, comme l'indique le tableau suivant pour quelques glucosides :

Caractéristiques	Glucose/HCN	Glucose/C ₆ H ₅ CHO	Indice de réduction enzymolytique
Glucosides			
Amygdaloside	6,66	1,69	480
Amygdonituleglucoside	13,33	3,39	517

Chapitre II

Toxicité des tourteaux cyanhydriques

Présence de l'acide cyanhydrique dans les végétaux

Les tourteaux sont des résidus industriels importants. Déjà SOUBEIRAN et GIRARDIN indiquent qu'ils peuvent être utilisés en économie rurale sous deux formes: ils représentent un excellent aliment pour l'engraissement des animaux, et, en poudre ou mêlés aux urines, ils constituent un engrais actif. Mais leur emploi alimentaire a causé de tous temps des accidents. LEMERY (70) en 1725 signale l'emploi de la pâte d'amandes amères "qui est un poison pour les poulx et qui ne fait aucun mal aux autres animaux". D'après CHANCEL, l'huile douce des noyaux du prunier des Alpes était très estimée et le gâteau, résidu de son extraction, était considéré par le "vulgaire" comme propre à l'engraissement des animaux, si on l'administrait en petite quantité (une poignée délayée dans de l'eau). CHANCEL (27) décrit, en 1817, un cas d'empoisonnement de deux vaches produit par le glucoside cyanogénétique de ce tourteau (d'après VIREY (104) il s'agirait du Prunus padus L, pour d'autres auteurs, du Prunus brigantia Vill.). Des deux vaches intoxiquées, l'une mourut malgré les efforts des vétérinaires et l'autre était bien près de faire de même lorsque l'auteur la sauva en lui faisant absorber une solution étendue de sulfate de fer.

CORNEVIN (32) signale que le tourteau de Lin est utilisé en Flandres sous le nom d'"oliebrood", et DECUGIS (35) indique, que, dans quelques parties de la Russie on fait entrer des graines de Lin dans la confection du pain pour les hommes. DECUGIS établit une liste de tourteaux dangereux (amandes amères, fruits à noyaux, ricin).

C'est en 1802 que SCHRADER (93) et en 1803 que VAUQUELIN (103) décèlent l'acide cyanhydrique dans le produit de distillation du macéré d'amandes amères. Celui-ci était connu depuis les travaux de SCHEELE (92) en 1782.

Puis ROBIQUET et BOUTRON-CHARLIARD (83) en 1830, en isolant l'amygdaline découvrent, dans les végétaux, la première forme chimique pouvant donner naissance à de l'acide cyanhydrique. HOEFER (64), en 1866, signale que les Juifs et les Egyptiens préparaient, par macération des feuilles et des fleurs de pêchers, les poisons qu'ils employaient pour punir les parjures de l'art sacré. En 1884 JORISSEN (66) montre l'existence, dans la graine et les plantules du Linum usitatissimum d'une certaine quantité d'acide cyanhydrique obtenue par distillation du macéré aqueux des graines ou des plantules écrasées.

KOBERT (68), en 1893 et JORISSEN (67) en 1894, donnent des listes de plantes qui, en plus des Rosacées, peuvent fournir de l'acide cyanhydrique : Manihot utilisima, Rhamnus frangula, semences de Vicia et de Ricinus (*), graines et plantules de Linum usitatissimum. POLECK signale la présence de l'acide cyanhydrique dans l'huile de Macassar extraite des graines du Schleichera trijuga (Sapindacées), celles-ci fournissent à la fois de l'acide cyanhydrique et de l'aldéhyde benzoïque.

D'après DAVIDSON et STEVENSON, il existe, dans les semences d'une variété de Phassolus lunatus (Papilionacées), une substance qui développe de l'acide cyanhydrique en présence d'eau.

GUIGNARD (49) donne en 1906, de nouveaux exemples de Rosacées contenant de l'acide cyanhydrique. En plus des Prunées, il signale de l'acide cyanhydrique dans les Pirées, en dose variable, dans une même espèce, suivant les conditions de végétation et les différentes périodes du développement, et dans les Spirées. Il double le nombre des espèces à acide cyanhydrique déjà connues, chez les Rosacées, dans les deux tribus des Pirées et des Spirées. Ce sont les feuilles qui fournissent presque toujours le plus d'acide cyanhydrique. D'après GPESHOFF (46), Gymnema latifolium (Asclapiadacées), certains Pangium et Hydnocarpus (Bixacées) et des espèces du genre Lasia (Aroidées) donnent aussi de l'acide cyanhydrique à la distillation.

Enfin, M.G. de PLATO (77) se livre à des expériences sur la transformation de l'acide cyanhydrique lors de la maturation des amandes. L'acide cyanhydrique à demi combiné (qui se dédouble par distillation à la vapeur) diminue dans les amandes amères, à mesure que la maturation progresse, et disparaît à maturité. L'acide cyanhydrique combiné augmente jusqu'à la formation des cotylédons, puis diminue, jusqu'à l'induration de ceux-ci, mais sans disparaître. Dans les amandes douces, l'acide cyanhydrique à demi-combiné et l'acide cyanhydrique glucosidique diminuent pendant la formation des cotylédons, tout l'acide cyanhydrique a disparu quand ils sont durs. Pendant la maturation des amandes, l'azote prend peu à peu la forme stable d'azote albumineux, jusqu'à ce que 97,2% de l'azote total ait pris cette forme. Lorsque la maturité est parfaite, ce phénomène est l'inverse de celui qui se passe pendant la germination où le corps albumineux

(*) La graine de Ricin ne doit pas sa toxicité à un glucoside cyanogénétique mais à une phytotoxine dont l'action est très différente de celle de l'acide cyanhydrique.

se transforme en amygdaloside. Pendant la maturation des amandes, l'amygdaloside est un produit intermédiaire de formation des albumines. Dans les amandes douces, l'accroissement des échanges internes empêche l'amygdaline de s'accumuler, car celle-ci est au contraire très rapidement consommée.

La raréfaction des amandes douces, noisettes, etc... s'étant fait sentir au cours de ces dernières années, M. F. ROTHEA (87) a étudié l'utilisation des amandes amères dans l'alimentation et, en particulier, dans la pâtisserie et la confiserie. Le taux moyen en acide cyanhydrique des diverses amandes amères est de 0,200 g %. "Les bonbons de chocolat, intérieur praliné" sont susceptibles de dégager 0,064 g d'acide cyanhydrique pour 100 g de bonbons et les "bonbons d'office en pâte d'amandes" 0,100 g d'acide cyanhydrique pour 100 g également. D'après cet auteur, la cuisson et le grillage ne suffisent pas à enlever aux amandes amères leur toxicité. Il préconise le trempage des amandes dans 5 fois leur poids d'eau à 35-40° pendant au moins 90 heures, l'eau étant renouvelée toutes les 12 heures.

Pour M. PLOUVIER (78), l'ingestion d'une plante à acide cyanhydrique provoque l'hydrolyse de l'hétéroside sous l'influence des diastases des sucs digestifs et l'acide cyanhydrique se développe lentement dans l'intestin. Pour TREUB (101), l'acide cyanhydrique serait le premier terme de synthèse des matières protéiques; pour FOSSE (42), un sous-produit de la synthèse protéique, une substance de "réserve" ou d'excrétion.

Chapitre III

Réactions de caractérisation et méthodes de dosage de l'acide cyanhydrique

Recherche qualitative

GUIGNARD (50) indique un procédé pour déceler la présence de l'acide cyanhydrique : l'acide cyanhydrique, en présence d'un alcali et d'acide picrique donne une coloration rouge intense par formation d'acide isopurpurique. GUIGNARD prépare un papier réactif qui, avec 5.10^{-5} d'acide cyanhydrique donne une coloration rouge-orangé en 12 heures et en 24 heures, avec 2.10^{-5} d'acide cyanhydrique.

STAMM (96) utilise la phénolphtaline comme réactif de l'acide cyanhydrique. Les phtaléines, additionnées de poudre de zinc, en présence d'un alcali, donnent des phtalines dont les so-

lutions alcalines sont incolores. Inversement, les phtalines, par oxydation, sont transformées en phtaléines. L'acide cyanhydrique, en présence de sulfate de cuivre, oxyde la phénolphtaline, mais la solution alcaline de phénolphtaline est re-colorée non seulement par l'acide cyanhydrique en présence de sulfate de cuivre, mais par l'eau oxygénée, les persulfates, le chlore, le brome..., la recherche de l'acide cyanhydrique ne peut donc être ainsi effectuée qu'en l'absence d'autres oxydants.

La fluoresceine donne une réaction semblable.

Les méthodes de dosage de l'acide cyanhydrique sont nombreuses.

Méthodes de dosage

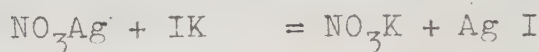
Méthode de LIEBIG (71). Elle s'appuie sur la réaction suivante :



L'addition d'une solution de nitrate d'argent à une solution d'acide cyanhydrique alcalinisée par la potasse ou en présence de chlorure de sodium, produit un précipité qui disparaît par agitation jusqu'à une certaine limite. Une solution d'acide cyanhydrique saturée de potasse ou de chlorure de sodium renferme du cyanure de potassium qui dissout l'oxyde ou le chlorure d'argent. Il se forme une combinaison d'équivalents égaux de cyanure de potassium et de cyanure d'argent non décomposés par un excès d'alcali. Pour connaître la quantité d'acide cyanhydrique qui a formé ce sel double, il suffit de connaître la quantité d'argent qu'il renferme. LIEBIG utilise une solution de nitrate d'argent d'un titre tel que "300 grains" (15,930 g) de cette solution correspondent à 1 grain (0,0531 g) d'acide cyanhydrique anhydre. A 60 grains (3,186 g) de la liqueur à doser, il ajoute de la potasse. Il verse alors la solution de nitrate d'argent jusqu'à trouble persistant. Au poids de celle-ci utilisé correspond le poids d'acide cyanhydrique.

SIEBOLD (94) signale que la méthode de LIEBIG ne peut être employée avec précision qu'en milieu chimiquement neutre et que le précipité de cyanure d'argent, assez cohérent, offre une surface faible à l'action du cyanure alcalin, tant que le sel est en excès; on est donc exposé à s'arrêter trop tôt. VOLHARD (105), pour atténuer ce fait, emploie une solution de nitrate d'argent centi-normale.

DENIGES (36) apporte une modification à la méthode de LIEBIG. Il opère en milieu ammoniacal avec l'iodure de potassium comme indicateur. Les réactions sont les suivantes :



L'iodure d'argent insoluble marque le terme du dosage.

Méthode de FORDOS et GELIS (41). Elle repose sur l'action de l'iode sur le cyanure de potassium; cette réaction a été ultérieurement étudiée par SERULIAS et WOHLER :



La dissolution d'iode est versée dans la solution de cyanure à doser; l'iode étant absorbé par ce sel, le liquide reste incolore et ne se colore en jaune que par un excès d'iode. Cette méthode ne convient guère qu'au dosage des cyanures alcalins et ne peut être employée qu'en l'absence d'ammoniaque, d'hydrogène sulfuré et de composés organiques autres que l'acide cyanhydrique. De plus, BUIGNET signale que les résultats ne sont pas constants, ils varient suivant la proportion d'eau, en raison du défaut de stabilité de l'acide iodhydrique.

Méthode de BUIGNET (23). Si, à un liquide contenant de l'acide cyanhydrique, on ajoute de l'ammoniaque, une partie de cet ammoniaque sature l'acide libre en donnant du cyanure d'ammonium, l'autre reste au sein de la liqueur. Par addition d'une solution normale et titrée de sulfate de cuivre, il y a formation de cyanure double de cuivre et d'ammonium incolore. Puis, en présence d'ammoniaque, un excès de sel cuivrique est décelé par l'apparition du bleu céleste. Donc, l'apparition du bleu céleste et sa persistance par agitation sont le terme du dosage de l'acide cyanhydrique.



Mais la coloration bleue est difficile à obtenir. Elle est précédée d'une coloration rose, puis mauve. Pour éviter cet inconvénient, GUERIN et GONET (47) ajoutent une petite quantité de

sulfite de sodium, ce qui donne une coloration très nette. Ils modifient la formule de la solution de sulfate de cuivre, de sorte que 1/10 de cm³ égale 0,001 g d'acide cyanhydrique. La réaction du cyanure d'ammonium sur le sulfate de cuivre ne correspondant pas à celle qu'indique BUIGNET, mais à la suivante :



HANNAY (52) donne, en 1878, un essai volumétrique des cyanures. Le cyanure est dissous dans l'eau. On alcalinise par l'ammoniaque. On place la solution dans un gobelet ou sur un velours noir et on ajoute une solution titrée de chlorure mercurique jusqu'à opalescence persistante. Tout l'acide cyanhydrique est alors combiné au mercure. Les composés cyaniques sont sans influence, un très grand excès de sels ammoniacaux masque la réaction.

Melle M-Th. FRANCOIS et M. LAFFITTE(43) étudient la sensibilité du papier micro-sodé; ce papier, préparé d'après GUIGNARD et utilisé en bandes de dimensions bien déterminées, peut mettre en évidence des quantités d'acide cyanhydrique de l'ordre de 2.10^{-6} g. Les colorations roses des papiers réactifs se conservent bien et peuvent servir à un dosage colorimétrique de l'acide cyanhydrique. Mais il est nécessaire de préparer une gamme étalon avec l'échantillon de papier qui doit servir au titrage et dans des conditions identiques.

Application au dosage de l'acide cyanhydrique chez les végétaux.

a) Cas particulier des kirschs. Le cas spécial des kirschs et la relative facilité du problème nous ont engagés à examiner attentivement les solutions proposées par les spécialistes pour les appliquer, le cas échéant, au cas, plus complexe, des organes végétaux. Un certain nombre d'auteurs ont étudié le dosage de l'acide cyanhydrique et de l'aldéhyde benzoïque dans les Kirschs. Pour ROCQUES et LEVY (84), l'acide cyanhydrique n'existe pas complètement à l'état libre dans les Kirschs mais il est en partie combiné à des dérivés gras. MM. ROUX et BONIS (88) additionnent la liqueur alcoolique de soude en quantité suffisante pour saponifier les esters et avoir un léger excès après la saponification. L'alcool est distillé en présence de cette soude. Après refroidissement, le résidu est additionné d'acide phosphorique jusqu'à ce que la réaction devienne franchement acide et on distille : l'acide cyanhydrique est reçu dans de l'ammoniaque, puis dosé au moyen d'une solution de nitrate d'argent normale

vingtième en présence d'iodure de potassium. La saponification préalable détruit les combinaisons cyanées pas ou incomplètement entraînées dans la distillation directe.

La méthode officielle, admise par les Services de la Répression des Fraudes, est la suivante :

on alcalinise 200 cm³ de kirsch avec une solution de soude. On distille pour isoler, dans le résidu, tout l'acide cyanhydrique, et, dans le distillat tout l'aldéhyde benzoïque. Mais, les solutions aqueuses de cyanure chauffées dégagent de l'acide cyanhydrique entraîné à la distillation. Il faudrait ajouter 10 cm³ de soude au lieu de une ou deux gouttes. Ces conditions ne permettent pas d'effectuer le dosage sur la quantité totale d'aldéhyde benzoïque; elles sont incompatibles avec la précipitation par la phénylhydrazine de l'aldéhyde benzoïque, la phénylhydrazone étant insoluble dans l'alcool.

GOLSE (44) sépare la totalité de l'acide cyanhydrique en distillant en présence de phénylhydrazine qui retient dans le résidu l'aldéhyde benzoïque à l'état d'hydrazone. L'acide cyanhydrique est dosé par la méthode de DENIGES.

ALLIMANN (1) dose l'acide cyanhydrique sur 50 cm³ de kirsch redistillé et débarrassé des chlorures ou directement comme l'eau de laurier-cerise. Il ajoute à cette prise d'essai quelques cm³ d'alcool à 95° pour éviter le trouble dû aux impuretés devenues insolubles dans le spiritueux dilué par l'eau de rinçage du ballon mesureur, l'ammoniaque et la liqueur titrée.

b) Cas particulier de l'essence d'amande amère. L'acide cyanhydrique est dosé par le procédé de VIELHABER: on dédouble la cyanhydrine par l'hydrate de magnésium et on dose l'acide cyanhydrique par une solution titrée de nitrate d'argent, avec, comme réactif, une solution de bichromate de potassium.

DAUBIAN-DELISLE (34) utilise une méthode pondérale. Il dissout 1 g d'essence dans 10 à 20 parties d'alcool, ajoute quelques cm³ de solution alcoolique d'ammoniaque, puis une solution aqueuse de nitrate d'argent et acidifie par de l'acide nitrique. Le cyanure d'argent est recueilli sur filtre taré, puis il est lavé, desséché à 100° et pesé.

Si l'on désigne par :

p : la quantité d'essence,
m : la quantité de cyanure d'argent,

la teneur en acide cyanhydrique est donnée par la formule :

$$\text{HCN} = \frac{m \times 20,149}{p}$$

Dosage de l'acide cyanhydrique chez les organes végétaux.

Le dosage de l'acide cyanhydrique dans les plantes est souvent délicat: de nombreuses plantes à glucoside cyanogénétique contiennent à la fois le glucoside et l'enzyme qui le dédouble. HENRY et AULD (53) constatent que, si, pour doser l'acide cyanhydrique, on met en contact en vase clos la plante avec de l'eau et que l'on distille, le glucose libéré a une influence retardatrice et même arrête le dédoublement. Ils ont vérifié ce fait sur le glucoside isolé du Phaseolus lunatus, combinaison de glucose et de cyanhydrine de l'acétone. Ce produit a été hydrolysé en présence de quantités croissantes de glucose et l'acide cyanhydrique dosé:

sans glucose	49,3 g % d'acide cyanhydrique
0,5 g "	44,2 g % "
50 g "	14,3 g % "

ces chiffres montrent sans ambiguïté le rôle de la présence de glucose sur les résultats trouvés.

HENRY et AULD indiquent le procédé suivant : le produit pulvérisé est épuisé par de l'alcool par un appareil de Soxhlet, l'alcool est évaporé au bain-marie. Le résidu est additionné de 50 cm³ d'eau et de 10 cm³ d'une solution d'acide chlorhydrique à 1 %. On distille en remplaçant l'eau jusqu'à ce qu'il ne passe plus d'acide cyanhydrique. L'acide cyanhydrique est alors dosé par la méthode de FORDOS et GELIS (42).

Pour M. COLLET et Mme FERRARI-CHOPARD (29), la dilution de l'acide cyanhydrique n'a qu'une faible influence sur sa distillation. Par contre, l'intensité du chauffage et la valeur du pouvoir rectificateur de l'appareil distillatoire jouent un certain rôle.

L. BESQUEUT (4) distille, par entraînement à la vapeur, le tourteau de Lin. Il introduit 25 g de tourteau dans un ballon à fond rond de 1000 cm³ avec 400 cm³ d'eau distillée, puis un fragment de paraffine destiné à empêcher la mousse au cours de la distillation. Deux tubes de verre traversent le bouchon du ballon : l'un plonge dans le macéré et servira au passage de la vapeur d'eau;

l'autre sera relié au réfrigérant. Ces deux tubes sont fermés par un morceau de tube de caoutchouc serré par une pince de Mohr, que l'on desserre au moment de la mise en marche de l'appareil, ce qui évite toute perte en acide cyanhydrique.

On laisse macérer pendant 24 heures. Le ballon est relié d'un côté à un générateur de vapeur et de l'autre à un réfrigérant dont l'extrémité plonge dans une fiole d'Erlenmeyer. Le ballon contenant le macéré n'est chauffé qu'après passage dans ce dernier d'une petite quantité de vapeur pour éviter la mousse en purgeant le générateur de l'air qu'il contient. On recueille le distillat ou l'on dose l'acide cyanhydrique par la méthode de DENIGES (36). Après avoir expérimenté ces différentes méthodes, c'est en définitive au dernier mode opératoire que nous nous sommes arrêtés après l'avoir modifié pour l'adapter à notre cas particulier.

Chapitre IV.

Méthodes de dosage de l'aldéhyde benzoïque.

Essence d'amandes amères.

Il restait à fixer une méthode de dosage de l'aldéhyde benzoïque. Le Codex indique le protocole suivant : il repose sur la formation de cristaux de phénylhydrazone : on introduit dans une fiole conique 25 cm^3 d'eau de laurier-cerise, 50 cm^3 d'eau et 25 cm^3 de phénylhydrazine acétique. On laisse dans un bain-marie bouillant pendant 30 minutes. Après 24 heures de contact à l'obscurité, on recueille les cristaux de phénylhydrazone formés sur un filtre taré, on les lave avec 25 cm^3 d'eau et on laisse sécher dans le vide jusqu'à poids constant. Le poids d'aldéhyde benzoïque est obtenu en multipliant le poids de la phénylhydrazone par le facteur 0,54.

M. HERISSEY (56) précise qu'il est nécessaire de faire agir la phénylhydrazine fraîchement redistillée sur de l'acide acétique cristallisable.

CUNIASSE et RACZKOWSKI (33) utilisent le réactif de Fischer (Chlorhydrate de Phénylhydrazine 2, acétate de sodium crist. 3, eau d. 20) pour doser l'aldéhyde benzoïque dans les Kirschs. Les résultats obtenus sont assez précis. Pour une solution contenant 0,05 g d'aldéhyde benzoïque, ils ont trouvé des chiffres allant de 0,045 à 0,048 g.

ALLIMANN (1) emploie aussi le même réactif dans ses dosages de Kirsch.

GOLSE (44) fixe l'aldéhyde benzoïque sous une forme stable en le combinant à un réactif approprié : 3 cm³ d'acide acétique cristallisable + 20 cm³ de solution acéto-acétique (acétate de sodium 10g + acide acétique crist. 5 cm³ + eau distillée 100 cm³) + 1 cm³ de phénylhydrazine. On ajoute 1 cm³ de bisulfite de sodium, on agite et on filtre.

SADTLER (90) propose une méthode de dosage des aldéhydes par le sulfite neutre de sodium que les aldéhydes décomposent en libérant de la soude. Il suffit d'évaluer celle-ci au moyen d'acide titré.

Le procédé de BURGESS (25) est une variante rapide du procédé précédent. On mesure dans un ballon de 200 cm³, dont le col porte une graduation de 5 cm³ divisée en dixièmes et qui présente un tube latéral atteignant le fond du récipient, le volume de l'essence absorbée après addition de l'eau et des réactifs.

RIPPER (81) apporte une nouvelle modification aux méthodes déjà connues en agitant l'aldéhyde avec une dissolution de bisulfite de sodium de titre connu, dont il évalue ensuite l'excès par la liqueur d'iode à basse température.

A quelques détails près, DODGE (37) adopte d'abord le même procédé.

Il propose ensuite un nouveau procédé qui met en jeu la réaction de Cannizzaro : la potasse caustique est capable de transformer deux molécules d'aldéhyde en une molécule d'acide et une molécule d'alcool.

Pour obtenir de bons résultats, il faut employer une solution de potasse 2,5 fois normale. On la laisse 24 h en contact avec l'aldéhyde et on titre l'excès par une solution d'acide chlorhydrique demi-normale. On détermine le titre exact de la potasse par un essai à blanc.

WALTHER utilise le pouvoir d'addition de l'hydroxylamine pour l'aldéhyde benzoïque.

L'acide chlorhydrique libéré est dosé en présence d'hélianthine ou de bleu de bromophénol. Cette dernière méthode présente l'avantage d'être rapide et de n'exiger aucune pesée comme celle du Codex. C'est pourquoi nous l'avons adoptée.

Caractères de l'essence d'amande amère

D'après DAUBIAN-DELISLE (34), l'essence d'amande amère serait composée d'aldéhyde benzoïque, d'acide cyanhydrique et de cyanhydrine benzaldéhydrique, combinaison de ces deux éléments. Ses constantes physiques sont les suivantes :

D à 15°	= 1,050 à 1,065
Déviat. polarimétr.	= 0°
Acide cyanhydrique	< 5%
Solubilité	= 1 partie dans 1 à 1,5 partie d'alcool à 70°
Absence de nitrobenzène et de chlore.	

La pharmacopée américaine est seule à fixer les limites de la teneur en acide cyanhydrique; elle est de 2 à 4%.

Chapitre V

Etude expérimentale de la teneur en glucoside, acide cyanhydrique et essence contenus dans différents échantillons de noyaux de mirabelles

Nous avons recherché si le tourteau deshuilé d'amandes de noyaux de mirabelles contenait encore un glucoside cyanogénétique; donc, si ce tourteau, trituré avec de l'eau, dégagait de l'acide cyanhydrique. Pour déceler l'acide cyanhydrique, nous avons utilisé le papier picro-sodé de GUIGNARD (50).

Nous avons pensé que les quelques variantes qui s'introduisent infailliblement dans la préparation d'un papier-réactif pouvaient en modifier la sensibilité. C'est pourquoi, nous avons tout d'abord essayé la sensibilité du papier que nous avons préparé au moyen d'une eau de laurier-cerise de titre connu :

Essai	I	acide cyanhydrique	7.10^{-3}	réaction	+
Essai	II	"	$3,5.10^{-3}$	"	+
Essai	III	"	7.10^{-4}	"	+
Essai	IV	"	$3,5.10^{-4}$	"	+
Essai	V	"	$1,4.10^{-5}$	"	-

Essai VI	acide cyanhydrique	7.10^{-5}	réaction + (légt.)
Essai VII	"	$1,4.10^{-4}$	" + (")
Essai VIII	"	$2,8.10^{-4}$	" +

Notre papier picro-sodé donne une réaction positive pour une quantité d'acide cyanhydrique supérieure à 7.10^{-5} g. Pour rechercher l'acide cyanhydrique dans le tourteau, nous avons délayé celui-ci dans de l'eau distillée puis nous l'avons introduit dans un flacon à large ouverture, fermé par un bouchon. Une languette de papier picro-sodé, légèrement humidifiée, est fixée à l'intérieur du bouchon, de façon à ne pas tremper dans le mélange.

La réaction de GUIGNARD a été tout d'abord essayée sur le tourteau de noyaux distillés. Nous avons obtenu les résultats suivants :

10 g de tourteaux broyés avec eau dist.		réaction -
" " " " + acide chlorhydr.		" -
" " " " + acide chlorhydr.		" +
" " " " + émulsine à temp. ord.		" -
" " " " + émulsine à 50°		" +

10 g de tourteaux contiennent donc plus de 7.10^{-5} d'acide cyanhydrique, ce qui correspond à une teneur en acide cyanhydrique supérieure à 7.10^{-4} pour 100 g.

Sur le tourteau provenant de noyaux frais, les résultats ont été les suivants :

5 g tourteau + eau à 50°	réaction +
2 g " " "	" +
1 g " " "	" +
0,50 g " " "	" -

Ce tourteau contiendrait plus de 7.10^{-3} d'acide cyanhydrique %. Il paraît donc y avoir une différence importante entre les doses d'acide cyanhydrique contenues dans les noyaux distillés et les noyaux frais. Ce fait devait, d'ailleurs, être attendu: les noyaux ont été soumis à une température élevée au cours de la distillation, ce qui détruit le ferment. Cette destruction n'est

cependant pas si rapide qu'elle n'empêche une hydrolyse plus ou moins complète du glucoside primitif qui disparaît dans la matière première alors que les produits de destruction sont entraînés dans le distillat.

Essai de dosage et d'extraction du glucoside dans les noyaux frais.

Le dosage du glucoside présent dans les tourteaux a été réalisé par la méthode de DENIGES, suivant la technique décrite par L. BÉSQEUT pour l'étude du tourteau de graines de Lin. Nous avons voulu tout d'abord savoir si l'application exacte de la méthode permettait d'évaluer la totalité du glucoside en dosant l'acide cyanhydrique qu'il libère. C'est pourquoi nous avons poursuivi la distillation et recueilli quatre fractions successives après avoir fait macérer la prise d'essai (10 g) dans 200 cm³ d'eau pendant 24 heures.

1ère distillation	100 cm ³ ont été recueillis en 1/4 h et il a été utilisé 4,9 cm ³ de solution de nitrate d'argent déci-normale → 0,2592 ac.cyanhydrique %.
2ème distillation	200 cm ³ ont été recueillis en 1/2 h et il a été utilisé 0,9 cm ³ de solution de nitrate d'argent déci-normale → 0,0486 ac.cyanhydrique %.
3ème distillation	200 cm ³ d'eau ont été recueillis en 1/2 h et ont nécessité 0,5 cm ³ de solution de nitrate d'argent centi-normale → 0,0027 ac.cyanhydrique %.
4ème distillation	Le distillat ne contenait plus aucune trace d'acide cyanhydrique.

La quantité totale d'ac. cyanhydrique pour 100 g de tourteau serait donc de 0,31 g. En répétant les essais, la même quantité, peu différente de 0,30 g %, a été trouvée.

La méthode de CHARPENTIER-VOLHARD (105) nous a permis de doser l'acide cyanhydrique libre dans le distillat. Nous avons trouvé 0,17 g %.

L'étude du glucoside a été menée en second lieu en appliquant la méthode biochimique de BOURQUELOT (16). Cette méthode nécessitait d'abord la préparation de l'invertine. Pour cela, de la levure de boulanger fraîche a été délayée dans de l'eau. La partie

solide, après essorage, a été ensuite délayée dans 80 g d'alcool. Après 15 h de repos, elle a été lavée avec de l'alcool, puis de l'éther, et enfin, elle a été séchée dans l'étuve à la température de 35°. L'activité de cette invertine brute a été essayée d'abord sur une solution de saccharose, et nous avons pu constater qu'après action de l'invertine, elle réduisait la liqueur de Fehling.

Nous avons alors préparé un extrait du tourteau : 25 g de tourteau ont été projetés dans 250 cm³ d'alcool à 80° bouillant, en présence de carbonate de calcium, peu à peu, sans interrompre l'ébullition. Celle-ci a été maintenue sous réfrigérant à reflux pendant 1 heure et la partie solide a été séparée par filtration. Le tourteau a subi un second traitement par 250 cm³ d'alcool à l'ébullition pendant 1 heure et la suspension a été filtrée. La solution a été évaporée sous pression réduite et le résidu a été finalement repris par de l'eau bouillante de sorte que 10 cm³ de cette solution correspondent à 10 g de tourteau. On l'additionne alors de 0,50 g d'invertine et on abandonne dans l'étuve à 37° pendant 2 jours 1/2. Au bout de ce temps, la solution est déféquée par 5 cm³ de sous acétate de plomb et les sucres réducteurs sont dosés sur une partie aliquote du filtrat par la méthode de G. Bertrand. Le résultat, rapporté à la matière première correspond à 6 g de glucose pour 100 g de tourteau.

Le reste de la solution a été transvasé dans une fiole d'Erlenmeyer bouchée et celle-ci a été placée sur un bain-marie bouillant pendant 1/2 h, pour détruire l'invertine. Après addition de 0,40 g d'émulsine, le mélange a été abandonné dans une étuve à 33° pendant 3 jours. Nous avons vérifié l'activité de cette émulsine en la mettant en présence d'un échantillon authentique d'amygdaloside dû à M. HERISSEY et nous avons constaté, au moyen du papier picro-sodé, qu'il se dégageait de l'acide cyanhydrique.

Après 3 jours, nous avons fait, sur 5 cm³ de la solution déféquée, un nouveau dosage de sucres réducteurs et trouvé une teneur de 10 g de glucose pour 100 g de tourteau. Il s'est donc formé 4 g de glucose.

	sucres réducteurs	4
Le rapport :	-----	est de --- = 13,3;
	ac. cyanhydrique	0,3

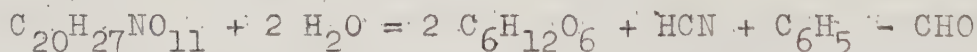
cette valeur est celle que M. PLOUVIER (78) indique pour l'amygdaloside.

Ce résultat nous a donc engagée à essayer d'extraire le glucoside en mettant à profit la méthode que M. HERISSEY a récemment décrite pour le traitement des graines de Laurier de Portugal.

50 g de tourteau ont été traités à l'ébullition sous réfrigérant à reflux, à deux reprises, pendant 1 heure, par 275 cm³ d'alcool à 80°. Après refroidissement, les liqueurs alcooliques ont été filtrées, puis distillées. L'extrait obtenu, jaune clair, a été dissous dans 50 cm³ d'eau. Cette solution a été clarifiée par agitation avec de l'éther, puis évaporée à sec sous pression réduite. Le résidu a été repris par de l'alcool à 95° bouillant. La liqueur alcoolique a été filtrée et, après refroidissement, amorcée avec de l'amygdalosite de M. HERISSEY. Nous avons obtenu des cristaux, qui, essorés, pesaient 1,06 g; des eaux-mères, nous avons retiré 0,555 g de ce même produit, ce qui correspondrait à 3,23 g de glucoside pour 100 g de tourteau. Nous avons purifié ce glucoside par deux cristallisations dans de l'alcool à 95°. Le produit pur fondait vers 208°, son pouvoir rotatoire, en solution dans l'eau, s'élevait à - 42° (pouvoir rotatoire de l'amygdalosite en solution aqueuse: - 41°74).

L'hydrolyse du glucoside, en solution aqueuse, par l'émulsine, a demandé 20 heures à la température du laboratoire. Après 20 heures de contact, l'acide cyanhydrique, dosé dans le distillat par la méthode de DENIGES, correspondait à 0,009 g pour une prise d'essai de 0,199 g de glucoside.

Si l'on admet que la réaction de dédoublement de l'amygdalosite est la suivante :



l'hydrolyse de 0,199 g d'amygdalosite fournirait théoriquement 0,011 g d'acide cyanhydrique. Ce chiffre correspond sensiblement au résultat que nous avons obtenu. Le distillat du tourteau que nous avions privé de glucoside ne contenait plus d'acide cyanhydrique. Cette remarque est importante quant à l'emploi du tourteau en alimentation.

Nous disposons de plusieurs méthodes pour l'extraction du glucoside : méthodes de BOUGAREL, de BRIDEL et Melle DESMAREST et la méthode générale d'extraction des hétérosides décrite par M. HERISSEY en 1932.

Toutes ces méthodes ont recours à la solubilité du glucoside dans l'alcool. La méthode de BOUGAREL utilise ce solvant en grandes quantités (20 fois le poids du tourteau). La méthode de BRIDEL et Mello DESMAREST, qui n'exige que 5 fois le poids d'alcool de la substance, comporte une lixiviation et, de ce fait, n'est pas très rapide. Ce même inconvénient se retrouve dans la méthode de M. HERISSEY : l'obtention de la poudre déféquée est assez délicate en raison du temps plus ou moins long que met la masse pour se dessécher, masse obtenue en ajoutant à l'extrait alcoolique du tourteau du sous-acétate de plomb, du sulfate de sodium et du carbonate de calcium. Nous nous sommes résolue à adopter cependant cette dernière méthode.

Nous possédions à côté de noyaux frais, des noyaux distillés, des noyaux conservés en présence d'anhydride sulfureux et des noyaux traités en autoclave, mais sans pouvoir disposer de quantités d'amandes décortiquées suffisantes pour espérer extraire le glucoside lui-même. Nous avons dû nous contenter de prouver son existence et son identité au moyen du dosage de ses produits de dédoublement.

Etude du glucoside extrait des amandes des noyaux frais et de ses produits de dédoublement.

Le glucoside obtenu par la méthode de H. HERISSEY a été analysé; ses caractères physiques sont les suivants :

Indices de réduction enzymolytique

SR
--- = 13,3
HCN

Ces résultats sont sensiblement ceux qui ont été indiqués pour l'amygdalosite.

SR
----- = 3,8
 C_6H_5CHO

PF = 208°

$\alpha_D = -42^{\circ}$

Pour extraire l'huile essentielle, 30 g de tourteau ont été distillés avec 600 cm³ d'eau (nous n'avons pas ajouté de paraffine, car celle-ci pourrait être partiellement entraînée à la distillation et, par la suite, elle serait capable de passer dans l'éther au moment de l'extraction de l'essence). Le distil-

lat a été agité avec de l'éther. L'éther a été décanté puis chassé et le résidu a été transvasé dans un vase taré. Le rendement obtenu s'est élevé à 1,184 g %. L'essence est un liquide à peine jaunâtre, de densité 1,08 à la température de 15°, d'indice de réfraction 1,503 à 20°. Sa teneur en acide cyanhydrique est de 5,3 g % *). Cette teneur assez élevée en acide cyanhydrique s'explique par le fait que nous avons pratiqué le dosage sur une essence récente. Nous avons également dosé l'aldéhyde benzoïque dans l'essence, soit 96,3 g %, ce qui correspondrait, en tenant compte de la teneur du tourteau en essence que nous avons trouvée, à 1,14 g d'aldéhyde benzoïque pour 100 g de tourteau. Le dosage direct nous a indiqué 1,05 g % et le calcul théorique 1,17 g %; tous ces résultats concordent suffisamment bien entre eux.

Sur un second échantillon de noyaux frais, préalablement délipidés, nous avons répété les dosages précédents et obtenu sensiblement les mêmes résultats.

Etude des produits de dédoublement du glucoside extrait des noyaux stérilisés par l'anhydride sulfureux. Les dosages de l'acide cyanhydrique et de l'aldéhyde benzoïque ont été répétés sur le tourteau déshuilé venant de noyaux stérilisés par l'anhydride sulfureux.

Nous avons trouvé 0,30 g d'acide cyanhydrique et 0,90 g d'aldéhyde benzoïque pour 100 g de tourteau. Ces chiffres sont très voisins de ceux qui ont été donnés pour les tourteaux de noyaux frais. Nous ne disposions pas d'une quantité suffisante de tourteaux pour extraire le glucoside et l'essence, mais tout porte à croire que cette matière première doit permettre d'obtenir des rendements sensiblement égaux à ceux qui ont été obtenus avec les tourteaux frais.

Etude des produits de dédoublement du glucoside extraits des amandes des noyaux distillés.

Bien que la réaction de GUIGNARD nous ait indiqué une teneur en acide cyanhydrique beaucoup plus faible dans les noyaux distillés que dans les noyaux frais, nous avons cependant cherché à doser l'acide cyanhydrique dans le tourteau. 50 g de tourteau sont

*) La densité de l'essence d'amandes amères est 1,045 à 1,060, sa teneur en acide cyanhydrique varie de 2 à 4 g %, mais peut atteindre 10 g %. Ces caractères se rapprochent donc de ceux de l'essence extraite des noyaux de mirabelles.

mis à macérer pendant 24 h dans 150 cm³ d'eau, puis l'acide cyanhydrique libéré a été distillé et dosé par la méthode de DENIGÈS. Tous les essais ont concordé pour fixer à 0,01 g pour 100 grammes, la teneur d'acide cyanhydrique dans la matière première. Pour contrôler ce résultat, nous avons ensuite soumis à la distillation par entraînement à la vapeur, suivant le procédé de L. BESQUEUT : 250 cm³ de distillat ont été recueillis en 40 minutes. Le taux d'acide cyanhydrique trouvé correspond, pour une distillation, à 0,0025 g d'acide cyanhydrique pour 100 g de tourteau; un second distillat contenait 0,0052 g et un 3ème 0,0025 g d'acide cyanhydrique pour 100 g de tourteau. Le 4ème distillat ne présentait plus de trace d'acide cyanhydrique. Au total, la teneur de 100 g de tourteau en acide cyanhydrique est voisine de 0,01 g.

En faisant varier les proportions de tourteau et d'eau, nous avons constaté que l'acide cyanhydrique passe intégralement dans les 500 premiers cm³ en 40 minutes. H. COLLET et Mme FERRARI-CHOPARD (29) ont d'ailleurs signalé que la dilution de l'acide cyanhydrique n'a qu'une faible influence sur sa vitesse de distillation.

Ce résultat prouve que les noyaux distillés contiennent 30 fois moins d'acide cyanhydrique que les noyaux frais, ce qui nous refusait l'espoir d'isoler du tourteau le glucoside lui-même. Il faut remarquer dès à présent que cette teneur de 0,01 g d'acide cyanhydrique dans le tourteau de distillation est moitié moins que la dose tolérée dans les haricots de Java pour qu'ils puissent être livrés à la consommation. Le tourteau d'amandes de mirabelles distillé peut donc être considéré comme dépourvu de toxicité, ce qui permet de le consommer tel quel, bien que la réaction avec le papier micro-sodé, réactif très sensible, soit positive.

Enfin, nous avons tenté d'extraire l'essence de ce tourteau. Pour ce faire, nous avons fait macérer, pendant 24 h, 50 g de tourteau dans 150 g d'eau, puis nous avons distillé. Le distillat a été épuisé par de l'éther, puis l'éther a été séparé de l'eau dans une ampoule à décantation. Nous avons fait 3 distillations et répété cet épuisement par de l'éther avec chaque distillat. L'éther a été distillé jusqu'à un résidu d'environ 10 cm³. Ce dernier a été transvasé dans un bécher taré. Le ballon de distillation a été rincé avec quelques cm³ d'éther que nous avons ajoutés dans le bécher. Après évaporation du solvant, il a été obtenu 0,311 g d'essence, soit 0,62 g pour 100 g de tourteau.

Essai de dosage et d'extraction des glucosides dans les
noyaux traités en autoclave.

Nous avons fait macérer le tourteau dans de l'eau; nous avons soumis la bouillie obtenue à un entraînement par de la vapeur suivant la technique de L. BESQUEUT en poursuivant la distillation jusqu'à recueillir 500 cm³ de distillat pour 10 g de tourteaux traités. L'opération est répétée trois fois. Le quatrième distillat ne renferme plus de trace d'acide cyanhydrique. Les résultats trouvés sont identiques dans plusieurs opérations successives. Ils correspondent à 0,040 g d'acide cyanhydrique pour 100 g de tourteaux.

L'acide cyanhydrique a également été dosé dans les noyaux entiers broyés et déshuilés. Nous sommes partis de 70 g de noyaux broyés déshuilés, qui correspondaient à 85 g de noyaux bruts. Nous les avons fait macérer dans 200 cm³ d'eau, puis nous avons distillé à la vapeur. Trois distillations ont été faites, de façon à recueillir chaque fois 500 cm³ de distillat en 30 minutes. L'acide cyanhydrique a été dosé dans chaque distillat par la méthode de DENIGES. Le résultat trouvé est identique, aux erreurs d'expérience près, au précédent. Ceci permettrait, le cas échéant, d'éviter de séparer l'amande du noyau pour procéder à l'extraction de l'huile essentielle. Il faut cependant souligner que, dans ce cas, la valeur alimentaire du tourteau serait considérablement réduite par la présence des coques ligneuses et indigestes.

Conclusion

Seuls les noyaux non distillés contiennent en quantité suffisante pour permettre son extraction, le glucoside cyanogénétique; celui-ci peut être identifié à l'amygdaloside par ses caractères qui sont les suivants :

P.F. $\neq$ 208° (Rosenthaler indique 200-212°)

(c)_D $\neq$ - 42° (Rosenthaler indique - 41°, 74)

S.R./HCN $\neq$ 13,3 (Plouvier indique 13,3)

S.R./C₆H₅CHO $\neq$ 3,8 (Plouvier indique 3,39)

100 g de glucoside hydrolysés nous ont fourni 4,5 g d'acide cyanhydrique.

100 g d'amygdaloside donnent théoriquement 5,5 g d'acide cyanhydrique.

Les résultats obtenus dans la détermination des teneurs en huile essentielle des noyaux de différentes origines sont consignés dans le tableau suivant.

Tableau résumant tous les résultats précédents

Variétés : Caractères	Noyaux : distillés : Laxou : 1946	Noyaux : distillés : Thiaucourt : 1947	Noyaux : frais : Aprément : 1947	Noyaux : traités en : autoclave : 1947	Noyaux : stérilisés : par SO ₂ : 1947	Amandes : amères
	:	:	:	:	:	:
HCN % tourteaux	0,01	0,01	0,30	0,04	0,30	
C ₆ H ₅ CHO %			1,05		0,90	
Essence %			1,184			1,8
D _{15°} de l'essence			1,08			1,045 à
n _D ^{20°} de l'essence			1,503			1,060

Ce tableau montre que les noyaux qui n'ont pas subi l'action de la chaleur (noyaux frais et noyaux stérilisés par SO₂) contiennent un glucoside dont le dédoublement fermentaire libère une huile essentielle dont les caractères sont en excellent accord avec ceux de l'essence d'amandes amères. Ce fait pouvait d'ailleurs être prévu puisque le glucoside générateur est l'amygdaloside.

Le rendement a été généralement voisin de 1,2%. Signalons cependant que, exceptionnellement, il s'est élevé à près de 2%. Ce résultat favorable demanderait à être confirmé car, s'il se présentait régulièrement, il soulignerait l'avantage d'employer les noyaux de mirabelles au lieu et place des amandes amères pour la préparation de l'essence d'amandes amères.

Annexe au Chapitre V

Nous pouvions disposer encore de deux échantillons de noyaux de quetsches (1 de noyaux frais et un de noyaux distillés), d'un échantillon de noyaux de cerises frais et un de noyaux d'abricots frais. Les mêmes recherches ont été effectuées sur ces matières premières. L'huile de noyaux de cerises a été extraite par épuisement dans un appareil de Soxhlet des noyaux après passage au broyeur Henry (il n'était pas question de pouvoir décortiquer ces noyaux). Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

Caractères	Variétés : : quetsches : : distillés : : 1947	Noyaux de : : quetsches : : frais : : 1947	Noyaux de : : quetsches : : d'abricots : : 1948	Noyaux : : de ce- : rises : : 1948
Rendement en amandes	: 13 %	: 15 %	: 27,5%	:
Nb de noyaux dans 100 g	: 151	: 183	: 60	: 526
Nb d'amandes dans 100 g	: 1176	: 1170	: 171	:
Densité des noyaux	: 0,522	: 0,538	: 0,653	: 0,744
Densité des amandes	: 0,482	: 0,520	: 0,585	:
Poids moyen d'un noyau g	: 0,66	: 0,546	: 2	: 0,19
" " amande g	: 0,085	: 0,085	: 0,585	:
Dimensions des noyaux	:	:	:	:
L mm	: 23	: 19,7	: 26	: 4
l mm	: 12	: 13	: 19	:
e mm	: 6,8	: 6,3	: 9	:
Dimensions des amandes	:	:	:	:
L mm	: 12	: 11,4	: 13	:
l mm	: 6	: 6,2	: 7	:
e mm	: 3	: 3	: 4,5	:
Rendement en huile	: 34% amandes : 4,4% noyaux	: 37% amandes : 5,5% noyaux	: 20% amandes : 4,9% noyaux	: 8,8%
Densité de l'huile à 15°	: 0,906	: 0,908	: 0,925	: 0,914
I S "	: 193	: 192	: 191	: 180
I Br "	: 89-90	: 90-91	: 91	: 102
n ^{20°} "	: 1,466	: 1,470	:	:
n _D "	:	:	:	:
Acidité "	: 0,52	:	:	:
HCN % tourteau	: 0,01	: 0,14	: 0,33	: 0,001

On remarquera que les noyaux de cerises sont sensiblement plus riches en huile; cela tient au fait que le poids des coques est beaucoup plus faible que pour les abricots et les quetsches. L'huile de noyaux de cerises possède un indice d'iode plus élevé que celui des huiles de prunes et d'abricots. Par ce caractère, elle se rapproche-

rait de l'huile de colza. Par contre, son indice de saponification est plus faible. La teneur des tourteaux en acide cyanhydrique est pratiquement nulle pour les noyaux de cerises; pour les amandes de noyaux de quetsches, elle atteint la moitié de la valeur trouvée pour les amandes de noyaux de mirabelles. Pour les amandes de noyaux d'abricots, le résultat obtenu est très voisin de celui que nous avons déterminé pour les amandes de noyaux de mirabelles.

Chapitre VI

Recherche de l'acide cyanhydrique dans les huiles fixes

Il restait encore à rechercher la présence d'acide cyanhydrique dans les huiles fixes. Nous avons fait cette étude au moyen du papier picro-sodé, et avons obtenu les résultats suivants:

Huile de noyaux de mirabelles frais	réaction + (légèrement)
" " " distillés	" -
" " d'abricots	" +
" " de cerises	" -

Il devient nécessaire de procéder à des dosages chaque fois que la réaction colorée se révèle positive. Nous avons donc soumis à un entraînement par la vapeur 20 g d'huile de noyaux d'abricots et l'acide cyanhydrique a été dosé dans le distillat par une solution de nitrate d'argent centi-normale; le résultat correspondait à 0,0016 g d'acide cyanhydrique pour cent. L'huile ainsi traitée, après avoir été séchée, s'est révélée dépourvue d'acide cyanhydrique.

Cette dose est largement inférieure à la dose de 0,020 g d'acide cyanhydrique pour cent qui est tolérée pour les haricots alimentaires.

QUATRIEME PARTIE

DISCUSSION DE L'ASPECT ECONOMIQUE DU PROBLEME. COMPARAISON AVEC L'INDUSTRIE DE L'HUILE DE PEPINS DE RAISIN

Il apparaît donc, d'après les résultats de nos différentes recherches que l'on pourrait songer à récupérer les noyaux de mirabelles et d'autres Rosacées alimentaires pour en extraire les lipides et l'huile essentielle. Dans notre région de Lorraine, où la mirabelle est l'objet d'un commerce important, il serait très souhaitable de ne pas négliger une telle source d'huile, en raison de la pénurie de corps gras qui sévit depuis ces dernières années. Il s'agirait naturellement d'une petite industrie locale, qui serait annexée aux confitureries et aux distilleries, d'une industrie comparable à celle de l'extraction de l'huile de pépins de raisin, qui s'est adjointe aux distilleries dans le Midi de la France.

L'extraction de l'huile de pépins de raisins a été tentée à la fin du XVIIIème siècle. D'après M. BAGOT (3), les premiers essais auraient eu lieu en Italie vers 1771, mais la réalisation industrielle ne date guère que du début du XXème siècle. Cette question fut plus particulièrement étudiée pendant la guerre 1914-1918 en raison de la pénurie de corps gras et mise au point au cours des années qui suivirent grâce aux essais réalisés par M. le Professeur J. BONNET (6). Des installations d'extraction des pépins de raisin par solvant furent alors annexées à un certain nombre de distilleries du Midi de la France. On y fabriqua des huiles utilisées en savonnerie. Cette activité, momentanément ralentie, connut un nouvel essor dès 1940 par suite de l'arrêt des importations de graines oléagineuses. Il se créa des entreprises spécialisées pour épépiner les marcs de raisin et des ateliers d'extraction de l'huile, principalement dans certaines distilleries coopératives ou privées de la région de Perpignan.

Jusqu'au moment de leur épépinage, les marcs sont stockés soit en silos, soit en meules; on les soustrait ainsi à l'action de l'air et de l'humidité.

Les graines sèches sont nettoyées, broyées, puis extraites dans des appareils rotatifs ou plus généralement du type vertical au moyen du trichloréthylène.

Le rendement en huile est très variable suivant le cépage, la région et l'année. M.E. ANDRE (2) signale des taux variant de 6,5 à 20,6%. Les installations existantes sont capables de four-

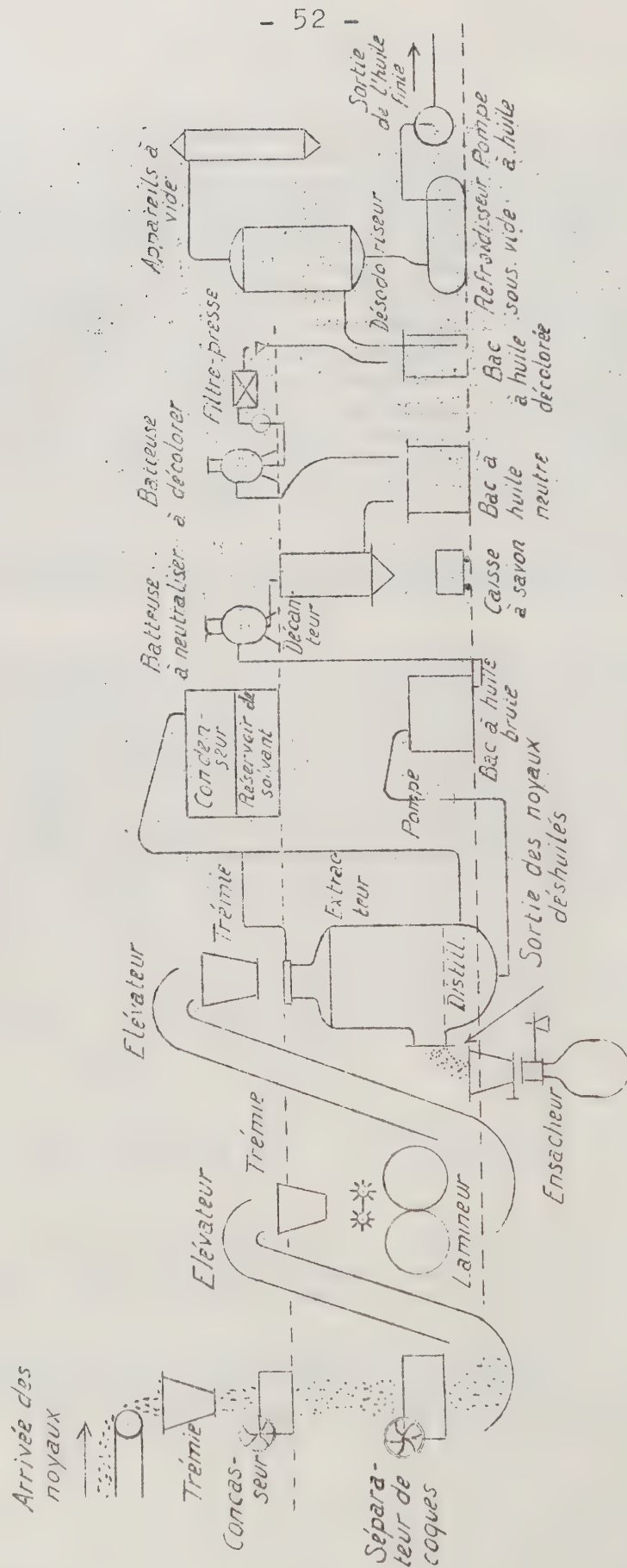
nir 4 000 t d'huile par an. Si l'on considère qu'en 1947 la production totale pour la Lorraine seule a été de 40 000 tonnes de fruits, que d'autres régions françaises sont elles-mêmes spécialisées dans la culture des pruniers, en particulier la région d'Agen et l'Alsace, que d'autres Rosacées, abricotiers, cerisiers, fournissent des noyaux dont les amandes oléagineuses fournissent une huile tout à fait comparable à l'huile d'amande, si l'on considère encore que l'arboriculture fruitière est en voie marquée de progression, il n'est pas utopique de penser que l'extraction de l'huile d'amandes de noyaux de Rosacées peut être annexée aux ateliers de conserverie, de distillerie, les tourteaux donnant par surcroît une quantité non négligeable d'huile essentielle et, après leur traitement par la vapeur d'eau, un aliment particulièrement riche en azote.

La Société Anonyme de Monsieur Ed. BATAILLIE a bien voulu, à ce propos, établir un petit projet d'installation d'extraction dont nous reproduisons ici l'essentiel.

Les noyaux transportés par courroie arrivent dans la trémie de chargement des concasseurs, passent à travers ceux-ci et tombent dans un séparateur de coques avant d'arriver aux laminoirs. Les écailles sortant de ceux-ci sont conduites à l'extracteur où elles sont traitées par solvant suivant les méthodes classiques. Le miscella est distillé et l'huile brute est stockée jusqu'au raffinage. Celui-ci consiste en une neutralisation suivie d'une décoloration et d'une filtration puis en une désodorisation sous vide. L'huile finie est prête à être livrée à la vente.

INSTALLATION D'EXTRACTION ET DE RAFFINAGE D'HUILE DE NOYAUX

(Procédés Bataille)



CONCLUSIONS

Les recherches dont nous donnons ici les conclusions ont été faites sur des noyaux frais de mirabelles (résidus de confiturerie), sur des noyaux de fruits conservés en présence de gaz sulfureux sous pression, sur des noyaux de fruits distillés.

Nos résultats se résument ainsi :

- les différentes catégories de noyaux de mirabelles que nous avons étudiées sont capables de fournir en moyenne 8% d'une huile comparable à l'huile d'amande du Codex.

- le glucoside des amandes des noyaux de mirabelles a été identifié à l'amygdalosite.

- les amandes deshuilées pourraient être la source intéressante d'une huile essentielle ayant des caractères voisins de ceux de l'essence d'amandes amères, le tourteau résiduel de cette extraction, devenu inoffensif, pouvant éventuellement servir de nourriture aux animaux en raison de sa teneur élevée en azote.

Il serait donc très souhaitable de ne pas laisser inutilisés ces importants produits de déchet d'une industrie locale prospère.

Les noyaux de mirabelles ne sont pas les seuls sous-produits utilisables de l'industrie de la conserverie; les noyaux de quetsches, d'abricots, de cerises, contiennent aussi une huile fixe dont les caractères sont très voisins de ceux de l'huile d'amande.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

- (1) ALLIMANN (L.).- L'eau de vie de cerises ou kirsch. Thèse Doct. Un. (Pharm.), Nancy, 1935.
- (2) ANDRE (Em.).- Bull. Soc. Encouragement pour l'Industrie Nationale. Juill.-Août-Sept. 1927.
- (3) BAGOT (Y.).- Le Pépin de raisin. "Le Sol", déc.1946, p.425.
- (4) BESQUEUT (L.).- Contribution à l'étude de la graine, du tourteau et de l'huile de lin. Thèse Doct. Un (Pharm.), Paris, 1931.
- (5) BETTE.- Journ. Pharm. et Chim., 3^e s., 20, p.311; 25, p.239; 31, p.211.
- (6) BONNET (J.) - L'Olivier.
- (7) BOUGAREL (Ch.).- De l'amygdaline. Thèse dipl. Pharm. Paris, 1877.
- (8) BOURQUELOT (Em.).- Sur la présence de l'éther méthylsalicylique dans quelques plantes indigènes. Journ. Pharm. et Chim., 1894, 5^e s., 30, p.453.
- (9) BOURQUELOT (Em.) et HERISSEY (H.).- Sur la préparation de la gentiopicine, glucoside de la racine fraîche de gentiane. Journ. Pharm. et Chim., 1920, 6^e s., 12, p.421.
- (10) BOURQUELOT (Em.). - Recherche, dans les végétaux, du sucre de canne à l'aide de l'invertine et des glucosides à l'aide de l'émulsine. Journ. Pharm. et Chim., 1901, 6^e s., 14, p.481.
- (11) BOURQUELOT (Em.) et HERISSEY (H.).- L'émulsine, telle qu'on l'obtient avec les amandes, est un mélange de plusieurs ferments. C.R. Soc. Biol. 1903, p.219.
- (12) BOURQUELOT (Em.).- Sur la recherche, dans les végétaux, des glucosides hydrolysables par l'émulsine. Journ. Pharm. et Chim., 1906, 6^e s., 23, p.369.
- (13) BOURQUELOT (Em.).- Sur l'emploi des enzymes comme réactifs dans les recherches de laboratoire. Enzymes hydratants. Journ. Pharm. et Chim., 1907, 6^e s., 25, p.16 et p.378.
- (14) BOURQUELOT (Em.) et HERISSEY (H.).- Isoméries dans les glucosides cyanhydriques, Sambunigrine et Prulaurasine. Journ. Pharm. et Chim., 1907, 6^e s., 26, p.5.

- (15) BOURQUELOT (Em.).- Des glucosides cyanhydriques fournissant, dans leur dédoublement, de l'aldéhyde benzoïque ou de l'acétone. Journ. Pharm. et Chim., 1909, 6^e s., 29, p.576.
- (16) BOURQUELOT (Em.).- Nouvelle contribution à la méthode biochimique de recherche, dans les végétaux, des glucosides hydrolysables par l'émulsine. Son application à l'étude des plantes employées en médecine populaire. Journ. Pharm. et Chim., 1910, 7^e s., 2, p.241.
- (17) BOURQUELOT (Em.) et HERISSEY (H.).- Du choix de la levure dans l'application des procédés biochimiques à la recherche des sucres et des glucosides. Journ. Pharm. et Chim., 1912, 7^e s., 5, p.246.
- (18) BOURQUELOT (Em.).- Sur la nomenclature des glucosides cyanhydriques du groupe de l'amygdaline. Journ. Pharm. et Chim., 1918, 7^e s., 17, p.359.
- (19) BOURQUELOT (Em.) et BRIDEL (M.).- Sur la température de destruction de l'émulsine dans des alcools éthyliques de différents titres. Journ. Pharm. et Chim., 1913, 7^e s., 7, p.27 et p.65.
- (20) BREAUDAT (L.).- Sur le mode de formation de l'indigo dans les procédés d'extraction industriels. Fonctions diastasiques des plantes indigofères. C.R. Soc. Biol., 1898, 10^e s. 5, p. 1031.
- (21) BRIDEL (M.) et DESMAREST (Melle M.).- Sur un procédé permettant d'extraire du tourteau d'amandes amères l'amygdaline et l'émulsine. Bull. Soc. Chim. Biol., 1927, 10, p.373.
- (22) BRIDEL (M.) et DESMAREST (Melle M.).- Sur la conservation des propriétés de l'émulsine des amandes. Journ. Pharm. et Chim., 1928, 8^e s., 8, p.153.
- (23) BUIGNET (H.). - Mémoire sur le cyanure double de potassium et de cuivre. Journ. Pharm. et Chim., 1859, 3^e s., 35, p.168 et p.182.
- (24) BULL (B.W.).- Einige Beobachtungen über Emulsin und dessen Zusammensetzung. Ann. der Chem. und Pharm., 1849, 69, p.145.
- (25) BURGESS (H.E.).- The Analyst. 1904, 29, p.78.

- (26) CALDWELL (L.M.) et COURTAULD. - Journ. Chem. Soc. Transact., 1907, 91, p.667.
- (27) CHANCEL (J.J.L.).- Sur un empoisonnement de bestiaux par le pain d'amandes du prunier des Alpes. Journ. Pharm., 1817, 2^e s., 3, p.275.
- (28) CHIOZZA.- Traité de Chimie de Gerhardt, 3, p.200.
- (29) COLLET (H.) et FERRARI-CHOPARD (Mme J.).- Préparation des eaux distillées à acide cyanhydrique. Ann. Pharm. franc., 1947, 5, p.307-318.
- (30) COLLIN (Eug.) et PERROT (Em.).- Les résidus industriels de la fabrication des huiles et des essences. Paris, 1904, p.237.
- (31) COLLOT (Melle A-M).- Volume du Tricentenaire du Museum. Paris, 1935.
- (32) CORNEVIN (Ch.).- Des résidus industriels dans l'alimentation du bétail, Paris, 1892, p.222.
- (33) CUNIASSE (L.) et RACZKOWSKI (S. de).- Dosage de l'aldéhyde benzoïque dans les kirschs de fantaisie. Monit Scientif. 1894.
- (34) DAUBIAN-DELISLE (J.).- Contribution à l'étude des huiles essentielles inscrites au Codex. Thèse Doct. Un. (Pharm.), Montpellier, 1919.
- (35) DECUGIS (B.).- Les tourteaux de graines oléagineuses. Toulon, 1876, p.338.
- (36) DENIGES (G.).- Nouvelle méthode pour le dosage de l'acide cyanhydrique. Journ. Pharm. et Chim., 1894, 5^e s., 29, p.10 et p.64.
- (37) DODGE (F.D.).- Dosage de l'aldéhyde benzoïque. 8th. International Congress of Applied Chemistry. Washington et New York, 1912, XVII, p.15.
- (38) FEIST (M.K.).- Dédoublément de l'amygdaline. Arch. der Pharm. 1909, 247, p.542-545; Journ. Pharm. et Chim., 1910, 7^e s., 1, p.129.
- (39) FISCHER (Em.).- Über ein neues dem Amygdalin ähnliches Glucosid. Ber. d.d. chem. Ges. 1895, 28, p.1508.

- (40) FISCHER (B.) et HARTWICH (C.).- Hager's Handbuch der pharmaceutischen Praxis, 3ème édit., 1903, I, p.279.
- (41) FORDOS (J.) et GELIS (A.).- Analyse du cyanure de potassium du commerce. Journ. Pharm. et Chim., 1853, 3^e s., 23, p.48-50.
- (42) ROSSE (R.).- Synthèse d'un principe azoté des végétaux, l'acide cyanhydrique, par oxydation de l'ammoniaque et des hydrates de carbone, de la glycérine ou de l'aldéhyde formique. C.R. Ac. Sc., 1921, 173, p.1370.
- (43) FRANCOIS (Mellé M-Th.) et LAFFITTE (N.).- Dosage de très petites quantités d'acide cyanhydrique. Application en physiologie végétale et en toxicologie. Bull. Soc. Chim. Biol., 1933, 17, p.1088.
- (44) GDLSE (J.). - Dosage de l'acide cyanhydrique et de l'aldéhyde benzoïque dans les Kirschs, Journ. Pharm. et Chim., 1915, 7^e s., 12, p.44.
- (45) GORIS (A.), LIOT (A.) et GORIS (André).- Pharmacie Galénique. Masson, Paris, 1942, I, p.390.
- (46) GRESHOTTE (M.).- Ber. d.d. chem. Ges., 1896, 29, p.3548.
- (47) GUERIN (G.) et GONET (N.).- La méthode de Buignet pour le dosage de l'acide cyanhydrique et le titrage de l'eau de Laurier-cerise. Modification et correction. Journ. Pharm. et Chim., 1909, 6^e s., 29, p.234; Ann. de Chim. analyt., 1909, 16, p.266.
- (48) GUIGNARD (L.).- Sur la localisation dans les amandes et le laurier-cerise des principes qui fournissent de l'acide cyanhydrique. Journ. de Botan., 1890, p.22; Journ. Pharm. et Chim., 1890, 5^e s., 21, p.233-236 et p.289-303.
- (49) GUIGNARD (L.).- Nouveaux exemples de Rosacées à acide cyanhydrique, C.R. Ac. Sc., 1906, 143, p.451-458.
- (50) GUIGNARD (L.).- Nouveaux procédés pour déceler la présence de l'acide cyanhydrique. Bull. Sc. pharmacol. 1906, 13, p.415.
- (51) GUYOT.- Kirsch - und Pflaumenkernöl. Arch. der Pharm., 1878, 212, p.282.

- (52) HANNAY (J.B.).- Essai volumétrique des cyanures, Journ. of Chem. Soc., 1878, p.245; Bull. Soc. Chim., 1880, 2, p.119.
- (53) HENRY (T.A.) et AULD (S.S.M.).- The occurrence of cyanogenic glucosides in feeding-stuffs. Journ. of Soc. of chem. Industry, 1908, 27, p.430.
- (54) HENRY Fils et PLISSON.- Mémoire sur l'analyse organique et les procédés pour l'effectuer, J, 1830, 16, p.608.
- (55) HERISSEY (H.).- Recherche sur l'émulsine. Thèse Doct. Un. (Pharm.), Paris, 1899.
- (56) HERISSEY (H.).- Sur le dosage de petites quantités d'aldéhyde benzoïque, Journ. Pharm. chim., 1906, 6^e s., 23, p.60-63.
- (57) HERISSEY (H.).- Huile d'amande décolorée. Bull. Sc. pharmacol., 1912, 19, p.19.
- (58) HERISSEY (H.) et BOIVIN (R.).- Sur la préparation du Sinigroside. Bull. Soc. chim. Biol., 1927, 9, p.947.
- (59) HERISSEY (H.).- Extraction de l'aspéruloside du Galium verum. Bull. Soc. chim. Biol., 1927, 9, p.953.
- (60) HERISSEY (H.) et CHALMETA (A.).- Sur le dosage des sucres réducteurs, et en particulier du glucose, par les liqueurs cupro-alkalines en présence d'acide cyanhydrique. Journ. Pharm. et Chim., 1928, 8^e, 8, p.393-406.
- (61) HERISSEY (H.).- Sur une technique permettant l'extraction facile de certains hétérosides. Journ. Pharm. et Chim., 1932, 8^e s., 16, p.513.
- (62) HERISSEY (H.).- Sur le lusitanicoside. Thèse Doct. Méd., Paris, 1942.
- (63) HILDITCH (T.P.).- Chimie industrielle des Corps gras et des Cires. Hermann & Cie, Paris, 1947, p.14-15.
- (64) HOEFER. - Histoire de la Chimie. Paris, 2, 1866, p.232.
- (65) JOHANNSEN.- Sur la localisation de l'émulsine dans les amandes. Ann. Sc. nat., Bot., 1897, 7^e s., 6, p.118.
- (66) JORISSEN (A.).- Recherche sur la germination des graines de Lin et des amandes douces. Bull. Acad. roy. Sc. Belg., 1884, 3^e s., 8, p.736.

- (67) JORISSEN (A.).- L'acide cyanhydrique d'origine végétale. Journ. de Pharm. d'Anvers, 1894, p.23.
- (68) KOBERT (R.).- Lehrbuch der Intoxicationen. 1893, p.509.
- (69) LEHMANN.- Thèse de la Faculté de Dorpat. 1874.
- (70) LEMERY (N.).- Pharmacopée universelle. Paris, Vve d'Houry, 1725, p.882.
- (71) LIEBIG (J. von).- Verfahren zur Bestimmung des Blausäuregehaltes der medicinischen Blausäure des Bittermandel -und Kirschlorbeer-wassers. Ann.der Chem., 1851, 77, p.102-107; Journ. Pharm. et Chim., 1851, 3e s., 19, p.297-299.
- (72) LIEBIG (J. von) et WOEHLER.- Ann. de Phys. et Chim., 1837, 64, p.185 et p.209; 1854, 61, p.273.
- (73) Méthodes préconisées par la Commission Française pour l'Unification des Méthodes d'Analyse des Matières grasses et de leurs dérivés. Marseille, 1931.
- (74) ORTLOFF.- Über die Natur und chemische Constitution des in den Mandeln enthaltenen Emulsines. Arch. der Pharm. 1846, 48, p.16.
- (75) PERROT (Em.).- Matières premières usuelles du Règne végétal. Paris, Masson et Cie, 1943-1944, II, p.1372.
- (76) PFEFFER (W.).- Pflanzenphysiologie, 1891, I, p.307.
- (77) PIATO (M.G. de).- Annali della R. Staz. chim. agr.sperim., 1910, 2e s., 4, Rome, 1911; Bull. sem. Schimmel, oct.1911, p.19.
- (78) PLOUVIER (V.).- Contribution à la recherche de l'amygdonitrile-glucoside et de l'amygdaloside dans les plantes. C.R. Ac. Sc., 1935, 200, p.120.
- (79) PLOUVIER (V.).- Contribution à l'étude biochimique de quelques Rosacées, Thèse Doct. Sc. nat., Paris, 1941.
- (80) PORTES (L.).- Recherches sur les amandes amères. Journ. Pharm. et Chim., 1877, 4e s., 26, p.410.
- (81) RIPPER. Monatsh. f. Chem., 1900, 21, p.1079.

- (82) ROBIQUET et BOUTRON-CHARLIARD.- Nouvelles expériences sur les amandes amères. Ann. de Chim. et Phys., 1830, 2^e s., 44, p.352.
- (83) ROBIQUET.- Extrait du procès-verbal de la Soc. de Pharm. de Paris, 7 mars 1838; Journ. Pharm., 1838, 3^e s., 24, p.326.
- (84) ROCQUES (X.) et LEVY (L.).- La composition des kirschs et la nature des composés cyanés qu'ils renferment. Ann. des Falsif., 1909, p. 196.
- (85) ROSENTHALER (L.).- Zur Verbreitung des Amygdalins. Arch. der Pharm., 1912, 250, p.298.
- (86) ROSENTHALER (L.) - Système Amygdaline-Emulsine. Arch. der Pharm., 1913, 251, p.85; Bull. sem. Schimmel, avr.1913, p.22.
- (87) ROTHEA (F.).- Utilisation des amandes amères dans l'alimentation. Soc. Pharm. de Paris, 3 nov.1943.
- (88) ROUX (Eug.) et BONIS (A.).- Notes sur la fabrication et la composition des kirschs de cerises et de cerises de la région de Fougerolles. Ann. des Falsif., avril 1909.
- (89) ROY (J.).- Contribution à l'étude des Rosacées-Prunées. Les Pruniers cultivés. Thèse Doct. Un. (Pharm.), Strasbourg, 1945.
- (90) SADTLER (S.P.).- Dosage titrimétrique de l'hydrate sodique mis en liberté en employant du sulfite neutre de sodium. Amer. Journ. of Pharm., 1904, 76, p.84.
- (91) SCHAEER (E.).- Vierteljahrsschrift d. Naturforsch.Ges., Zurich, 1893, 41, p.233.
- (92) SCHEELE (C.G.).- Opuscula chimica, 1782, II, p.48.
- (93) SCHRADER.- Expériences sur l'acide prussique contenu dans les plantes. Journ.Phys., 1802, 56, p.224-225.
- (94) SIEBOLD.- On hydrocyanic acid. Brit.Pharm.Conf.Transact., 1874, p.565-570; Pharm. Journ., 1875, 5, p.195-197.
- (95) SOUBEIRAN (E.) et GIRARDIN (J.).- Mémoires sur les tourteaux de graines oléagineuses. Journ. Pharm. et Chim., 1851, 3^e s., 19, p.87-103.

- (96) STAMM (J.).- La fluoresceine comme réactif de l'acide cyanhydrique. Pharmacia (Esthonie), 1924, 4, p.18-30; Journ. Pharm. et Chim., 1924, 7^e s., 30, p.205.
- (97) STANGE.- Büchner Repert. f. Pharm., 1822.
- (98) THIEBAUT (H.) - Les Prunes dans la région du Nord-Est. 2ème Congrès de la Prune et du Pruneau, Agen, 25/11/1947.
- (99) THOME.- Über das Vorkommen des Amygdalins und des Emulsins in den bittern Mandeln. Bot. Ztg., 1865, p.240.
- (100) THOMSON et RICHARDSON.- Über die Zersetzung des Amygdalins durch Emulsin. Ann. der Pharm., 1839, 29, p.180.
- (101) TREUB.- Ann. du Jard. Bot. de Buitenzorg, 1896, 1, p.13;
1907, 2, p.79;
1910; 2, p.8 et
p.85.
- (102) URION (E.) et GOLOVTCHENKO (V.).- Composition azotée de l'orge : influence de la finesse de mouture sur l'extraction saline. Bull. Soc. Chim. Biol., 1940, 22, No 3-4.
- (103) VAUQUELIN (A.).- Expériences qui démontrent la présence de l'acide prussique tout formé dans quelques substances végétales. Ann. de Chim., 1803, 1ère série, 45, p.206.
- (104) VIREY (J.J.).- Sur les macarons aux amandes amères. Journ. de Pharm., 1816, 2, p.204.
- (105) VOLHARD (J.).- Ueber eine neue Methode der massanalytischen Bestimmung des Silbers. Journ. für praktische Chemie, 1874, 12, p.9; Journ. Pharm. et Chim. 1874, 4^e s., 19, p.483-485.
- (106) WICKE.- Ann. der Chem. und Pharm., 1851, 81, p.241; Journ. Pharm. et Chim., 3^e s., 20, p.311;
25, p.239.

Vu et Approuvé

Nancy, le 21 octobre 1948

Le Doyen de la Faculté de Pharmacie

F. KAYSER

Vu et Permis d'Imprimer

Nancy, le 23 octobre 1948

P^r le Recteur de l'Académie:

Le Vice-Président du Conseil de l'Université

F. SENN
